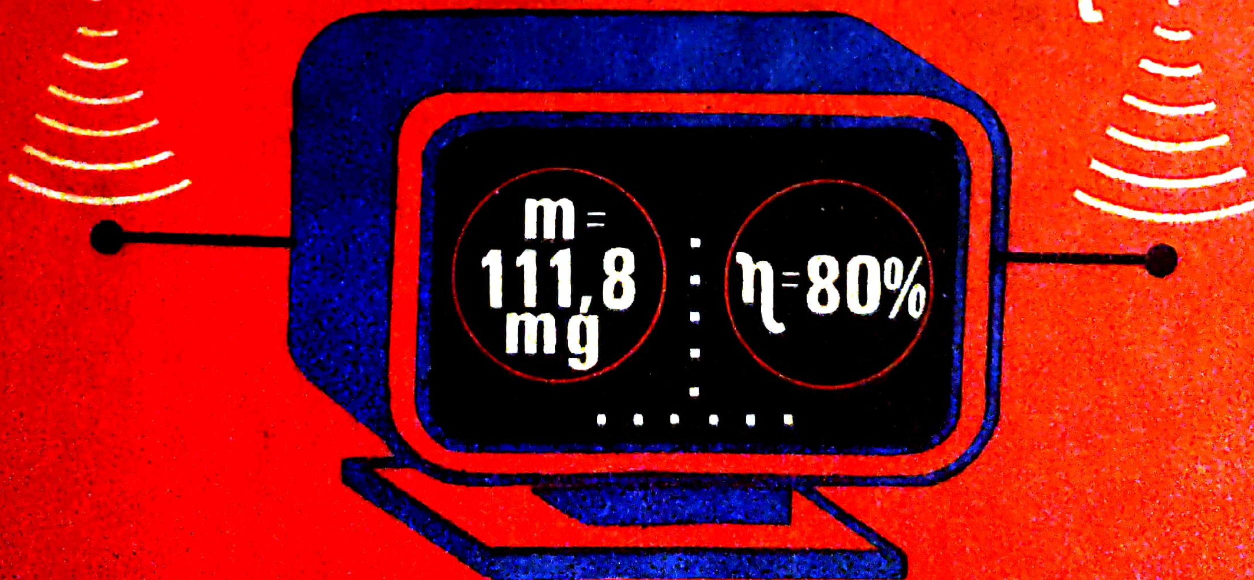
ION IONESCU
ŞTEFAN ILIE
LIA COJOCARU
THEODOR NEDELEA

APLICAŢII ŞI PROBLEME DE CHIMIE

PENTRU TREAPTA A II-A DE LICEU



ION IONESCU
ȘTEFAN ILIE

LIA COJOCARU
THEODOR NEDELEA

APLICAȚII ȘI PROBLEME DE CHIMIE

PENTRU TREAPTA A II-A DE LICEU

Hîrîntei Alex.
cls. a IX-a A nr. 35
Lic. ind. chimie [illegible]



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1983

Referenţi:
Prof. PARASCHIVA ARSENE — Bucureşti
Prof. ELISABETA MUCIUCIORA — Tg. Jiu

Contribuţia autorilor la elaborarea lucrării:

Cap. 1 şi 7 — LIA COJOCARU şi ŞTEFAN ILIE
Cap. 2 — THEODOR NEDELEA
Cap. 3; 5.2; 5.3; 5.4; 6 — ŞTEFAN ILIE
Cap. 4; 5.1 — LIA COJOCARU
Cap. 8 şi 9 — ION IONESCU

Redactor: MIHAELA ENCEANU
Tehnoredactor: SANDA DUMITRAŞCU
Coperta: VICTOR WEGEMANN

PREFAȚĂ

Lucrarea de față a fost elaborată pe baza actualei programe școlare de chimie pentru clasa a XI-a și clasa a XII-a. Ea se adresează în primul rînd elevilor din aceste clase, cărora li se oferă astfel posibilitatea, ca prin rezolvarea unui număr mare de probleme, să aprofundeze cunoștințele legate de fenomenele chimice studiate, să-și lărgească capacitățile de aplicare și de transfer a cunoștințelor, să-și dezvolte gîndirea științifică și tehnică, să-și însușească noi algoritmi de lucru și să-și perfecționeze tehnica de calcul.

Pentru a veni în ajutorul elevilor mai puțin inițiați în rezolvarea diferitelor tipuri de probleme, s-a considerat necesar ca, în cadrul fiecărui capitol, unele probleme să fie însoțite de rezolvări și comentarii care să jaloneze, de fapt, algoritmii implicați în rezolvarea tipului respectiv de problemă.

Nu au fost neglijați nici elevii bine pregătiți, care activează în cadrul cercurilor de chimie, sau care participă la concursurile de chimie. Pentru aceștia s-au elaborat probleme cu un grad sporit de dificultate marcate cu un asterisc și însoțite de rezolvări totale, parțiale sau de indicații.

Avînd în vedere paleta largă a tipurilor de probleme abordate, precum și legătura concretă a acestora cu practica industrială și cu cercetarea științifică, sperăm ca problemele din această carte să fie de un real ajutor pentru cei ce se pregătesc pentru concursul de admitere în învățămîntul superior, să constituie un instrument util pentru profesorii care predau chimia și să fie rezolvate cu interes de unele categorii de studenți sau de cadre tehnice, care doresc să-și perfecționeze pregătirea în domeniul chimiei.

Fiind conștienți că dragostea și pasiunea cu care am scris această lucrare nu sînt suficiente pentru ca ea să fie perfectă, rugăm pe cei ce o vor utiliza să ne transmită observațiile sau sugestiile pe care le socot întemeiate pentru optimizarea edițiilor următoare.

AUTORII

CUPRINS

Cap. 1. *Relații între structura și proprietățile substanțelor anorganice* 5
Cap. 2. *Termodinamică chimică* 18
2.1. Introducere în termodinamica chimică 20
2.2. Căldura de reacție 24
2.3. Entropia 32
2.4. Entalpia liberă 35
2.5. Energia chimică și procesele biologice 39
Cap. 3. *Echilibrul chimic* 42
3.1. Legea acțiunii maselor 42
3.2. Factorii care influențează echilibrul chimic 45
3.3. Echilibre în sisteme omogene gazoase 49
Cap. 4. *Cinetica chimică* 56
Cap. 5. *Tipuri de reacții chimice* 68
5.1. Reacții cu transfer de electroni 68
— Reacții redox 68
— Noțiuni de electrochimie 78
— Echilibre în sisteme redox 84
5.2. Echilibre în sisteme omogene lichide 86
5.3. Echilibre cu formare de complecși 102
5.4. Echilibre în sisteme eterogene 103
Cap. 6. *Probleme recapitulative* 108
Cap. 7. *Relații între structura și reactivitatea compușilor organici* 124
Cap. 8. *Reacții ale compușilor organici și aplicațiile lor tehnologice* 139
8.1. Reacția de halogenare 139
8.2. Reacția de nitrare 144
8.3. Reacția de sulfonare 147
8.4. Reacția de alchilare 148
8.5. Reacția de hidroliză 149
8.6. Reacția de diazotare 151
8.7. Reacția de condensare și reacția de policondensare 152
8.8. Reacția de polimerizare 154
8.9. Reacția de oxidare 156
8.10. Reacția de hidrogenare — reducere 158
8.11. Chimizarea unor materii prime naturale 159
Cap. 9. *Probleme recapitulative de chimie organică* 163
Răspunsuri la probleme 168

1. RELAŢII ÎNTRE STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE SUBSTANŢELOR ANORGANICE

Breviar:

Numărul de oxidare (cifra de oxidare) notat N.O. are o fundamentare structurală, identificîndu-se cu numărul total de electroni proprii implicaţi în formarea legăturilor chimice.

După IUPAC, notarea simbolică se face cu cifre romane.

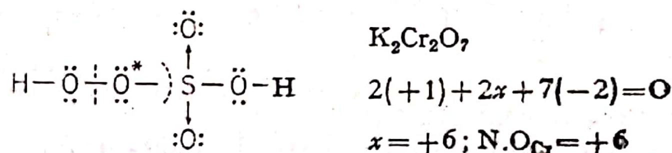
Exemplu: S^{-II}, H^{+I}.

Din obişnuinţă vom nota N.O. cu cifre arabe.

Relaţia generală pentru a determina N.O. al unui atom este:

„Suma algebrică a N.O. ale tuturor atomilor dintr-o moleculă este egală cu zero".

Exemple: H_2SO_5; $K_2Cr_2O_7$.



$K_2Cr_2O_7$

$2(+1)+2x+7(-2)=0$

$x=+6$; $N.O._{Cr}=+6$

$N.O._{O}^{*} = 6 - (4 + 1 + 2) = -1$

Pentru *atomul de carbon*, în compuşii organici se foloseşte o formulă simplificată:

$N.O._C = 4 - (2 \times$ numărul legăturilor C—H $+ 1 \times$ numărul legăturilor C—C).

1.1. Atomul unui element se caracterizează prin $Z = \overline{ab}$ şi un izotop al elementului are $A = \overline{cb}$. Dacă numărul de neutroni din nucleul izotopului este egal cu 20 şi numărul de masă este cu 3 unităţi mai mare ca dublul sarcinii nucleare să se determine elementul şi structura electronică a atomului. Scrieţi cinci compuşi ai elementului cu caracter acid, specificînd numărul de oxidare al atomului, precum şi stabilitatea acizilor oxigenaţi pe baza structurii.

Rezolvare:

$$\begin{cases} Z = 10a + b \\ A = 10c + b \end{cases} \qquad \begin{cases} 10c + b - 10a - b = 20 \\ 10c + b - 3 = 2(10a+b) \end{cases}$$

$a = 1$ (pentru 20 n°, numărul protonilor este mai mic)

$Z = 17$; $A = 37$; HCl^{-1}; $HCl^{+1}O$, $HCl^{+3}O_2$, $HCl^{+5}O_3$ $HCl^{+7}O_4$

1.2. Un atom are $A = \overline{abc}$ şi $Z = \overline{cb}$. Să se determine atomul ştiind că suma cifrelor $a+b+c = 17$ şi numărul de neutroni este egal cu 118. Scrieţi doi compuşi ce conţin atomul respectiv la numerele de oxidare +1, +3. Determinaţi conductibilitatea metalului cunoscînd configuraţia electronică şi legătura metalică.

1.3. Diferenţa dintre numărul de ordine Z_1 al unui element şi inversul său Z_2 reprezintă sarcina nucleară Z_3 a elementului pentru care ionul bivalent pozitiv are 15 electroni în stratul 3.

Ştiind că cifra unităţilor în Z_1 este 4, să se determine configuraţiile electronice ale elementelor cu numerele de ordine Z_1, Z_2, Z_3. Explicaţi pentru elementele cu numerele de ordine Z_1 şi Z_2, conductibilitatea şi punctele de topire.

1.4. Explicaţi valoarea electronegativităţii atomice pentru atomul de oxigen. Determinaţi numărul de oxidare al atomului de oxigen în particulele: F_2O, Na_2O_2, Na_2O, $(S_2O_8)^{2-}$.

1.5. Determinaţi şi denumiţi toate particulele în care atomul de sulf are N.O. = +4 din soluţia de acid sulfuros.

1.6. Pentru atomul de sulf din compuşii de mai jos calculaţi valoarea numărului de oxidare:

— sulfură de sodiu,
— bis hidrogeno-sulfură de calciu,
— tiosulfat de natriu,
— tetrationat de sodiu,
— acid persulfuric;
— sulfit acid de calciu.

1.7. Cunoscînd structura electronică a atomului de azot, determinaţi covalenţa maximă a acestuia.

Completaţi în tabel cîte doi compuşi ai atomului de azot ce prezintă stările de oxidare următoare:

N.O.	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5
compuşi									

1.8. Realizaţi următorul experiment:

Pe un capac de creuzet topiţi mase egale de carbonat de sodiu, azotat de sodiu şi adăugaţi o cantitate mică de sulfat de mangan. Scrieţi ecuaţia reacţiei şi indicaţi ce atomi şi-au schimbat N.O.

1.9. Completaţi tabelul de mai jos şi explicaţi pluralitatea stărilor de oxidare ale atomului de Mn pe baza structurii electronice a acestuia.

Nr.	Compusul	Formula	N.O.	Culoarea compusului
1	Oxid de Mn			
2	Dioxid de Mn			
3	Trioxid de Mn			
4	Manganat de K			
5	Permanganat de K			

1.10. Ştiind că atomul de crom are $A = 52$ şi numărul de neutroni egal cu 28 să se determine configuraţia electronică a atomului de crom şi numărul de oxidare din compuşii:

Nr. crt.	Formula	Denumirea	N.O.
1	$CrCl_3$		
2	CrO_3		
3	$K_2Cr_2O_7$		
4	CrF_4		
5	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Clorură hexaaqvocromică	
6	$Cr_2(SO_4)_3$		
7	Na_2CrO_4		
8	CrF_5		
9	$Cr(CO)_6$		
10	CrO_5	Peroxid de crom	

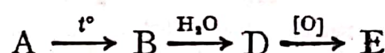
1.11. Determinați starea de oxidare pentru atomul de carbon din compușii de mai jos, indicînd compusul organic cu caracterul cel mai oxidant:

— metan,
— sodă de rufe,
— bis hidrogeno-carbonat de calciu,
— propenă,
— butină-1,
— aldehidă formică,
— acid acetic,
— benzen.

1.12. Completați în tabelul de mai jos, compuși ai atomului de carbon ce prezintă următoarele numere de oxidare:

N.O.	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4
compuși									

* **1.13.** Determinați numerele de oxidare ale atomului de carbon din substanțele notate cu litere, A, B, D, E știind că în compusul A, numărul de oxidare are valoare minimă și că substanța E este un acid monocarboxilic saturat ce conține 6,66% hidrogen:

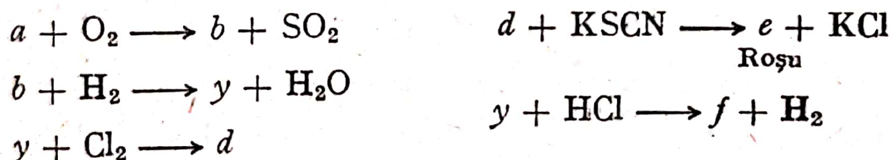


* **1.14.** 10 grame de soluție de acid sulfuric oleum 20% se diluează cu apă pînă la o concentrație de 50%. Soluția obținută reacționează la cald cu 0,6398 g substanță Y. Dacă raportul molar de reacție H_2SO_4: Y este 2:1 să se determine:

a) volumul de apă adăugat;

b) elementul Y și caracterul său oxidant sau reducător. Explicați valoarea electronegativității pentru elementul Y.

1.15. *a)* Determinați substanțele notate cu litere din schema de mai jos, știind că în substanțele *d* și *f* starea de oxidare pentru elementul *y* diferă cu o unitate.



b) Dacă o cantitate de metal *y* ce conține $6{,}0115 \cdot 10^{22}$ atomi reacționează cu o soluție de HCl și se formează 100 g soluție 6,35% de sare *f*, determinați concentrația soluției de acid clorhidric.

1.16. O substanță are formula moleculară X_aY_b. Știind că:

— în reacția hidrogenului cu substanța X_2 se formează compusul cu caracter bazic XH_3;

— în reacția sodiului cu substanța Y_2 se formează compusul cu formula Na_2Y;

— atomii X, Y au electronul distinctiv în stratul 2;

— starea de oxidare a atomului X în compusul X_aY_b este maximă,

a) stabiliți formula compusului X_aY_b și legăturile chimice pentru substanțele: X_aY_b, X_2, XH_3, Na_2Y;

b) * explicați paramagnetismul moleculei Y_2.

* Asteriscul indică probleme cu dificultate sporită.

1.17. Clorura unui metal divalent M conţine 88,75 % clor şi se dizolvă în benzen. Momentul electric în soluţie benzenică este zero. Determinaţi metalul M şi tipul legăturii chimice pentru acest compus.

Explicaţi pentru metalul M şi elementele vecine din perioadă: variaţia potenţialului de ionizare şi a electronegativităţii.

1.18. Clorurile a două metale divalente formează un amestec echimolar ce conţine 61,739 % halogen. Dacă raportul echivalenţilor celor două metale este 3:8 să se determine metalele.

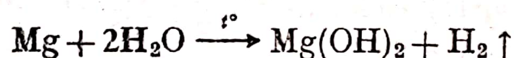
Demonstraţi reactivitatea celor două metale, ţinînd cont de structura electronică şi de reacţia acestora cu apa.

Rezolvare:

Fie A şi A' masele atomice ale metalelor.

Amestecul are masa $142 + A + A'$; din legea echivalenţilor $\frac{A}{A'} = \frac{3}{8}$, $A' = \frac{8A}{3}$. Se rezolvă ecuaţia: $61{,}739\left(\frac{11A}{3} + 142\right) = 14\,200$ şi se obţine $A = 24$ şi $A' = 64$, $MgCl_2$.

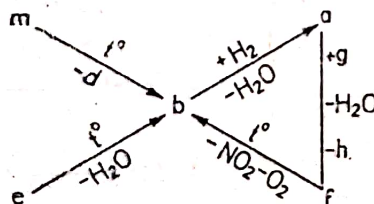
Mg metal activ, Cu metal inactiv.



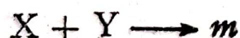
$$Mg + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

1.19. Să se determine substanţele notate cu litere din schema de mai jos, ştiind că substanţa *m* este un carbonat de culoare verde caracterizat prin raportul masic M: C: O = 16: 3: 12.

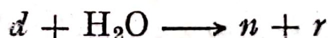
Indicaţi clasa din care fac parte aceşti compuşi chimici.



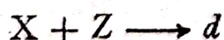
1.20. Dacă elementele X, Y, Z se găsesc în aceeaşi perioadă a sistemului periodic, determinaţi substanţele notate cu litere şi indicaţi clasa din care fac parte aceşti compuşi chimici.



$X + Y \longrightarrow m$



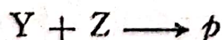
$d + H_2O \longrightarrow n + r$



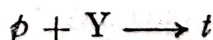
$X + Z \longrightarrow d$



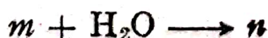
$r + Y \longrightarrow p + H_2O$



$Y + Z \longrightarrow p$



$p + Y \longrightarrow t$



$m + H_2O \longrightarrow n$



$t + H_2O \longrightarrow HNO_3 + p$

1.21. Două nemetale vecine din aceeaşi perioadă formează hidruri. Amestecul echimolar al celor două hidruri conţine 7,353 % hidrogen. Ştiind că atomii celor două nemetale conţin în nucleu acelaşi număr de neutroni şi echivalentul atomului cu caracter mai electronegativ este 16, să se determine:

a) numărul de oxidare al celor doi atomi din hidruri,

b) formulele structurale şi caracterul chimic al hidrurilor.

1.22. Un amestec de hidrogen și clor reacționează formînd un amestec de gaze ce conține în volume 40% acid clorhidric. Dacă conținutul masic al hidrogenului s-a redus cu 80%, determinați compoziția volumică a amestecului inițial. Demonstrați caracterul chimic al hidrurii formate.

1.23. Un amestec de 2,5 kmoli hidrogen și clor formează după reacție un amestec incolor. Soluția amestecului final reacționînd cu pilitură de fier degajă 22,4 m^3 (c.n.) de gaz.

Să se stabilească compoziția molară a amestecului inițial. Scrieți două ecuații chimice care să demonstreze caracterul reducător al hidrurii formate.

1.24. La conversia metanului cu vapori de apă în prezența catalizatorilor s-a format un amestec de gaze ce conține: 4% CH_4, 15,4% CO, 6,9% CO_2 și restul hidrogen.

Determinați randamentul reacției în raport cu monoxidul de carbon. Explicați unghiul de valență și polaritatea moleculelor de H_2O, CO_2, CH_4.

1.25. Într-un rezervor de 1 m^3 se găsește depozitat metan la temperatura de 27°C. Un sfert din cantitatea de metan se arde cu un volum stoechiometric de aer (20% O_2), amestecul de gaze conținînd un raport molar $CO_2 : CO = 2:1$. Jumătate din cantitatea de metan rămasă în rezervor se arde complet la dioxid de carbon. Știind că presiunea finală din rezervor este 4,6125 atm să se determine:

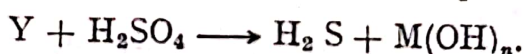
a) masa moleculară medie a amestecului de gaze obținut în prima transformare, după condensarea apei.

b) Demonstrați caracterul amfoter al hidrurii caracterizată prin raportul masic 1:8.

1.26. Se electrolizează 80 g topitură de compus binar Y. Dacă la anod se obțin 112 l (c.n.) de hidrogen stabiliți:

a) natura legăturii chimice a compusului Y,

b) caracterul chimic al acestui compus, dacă participă la reacția



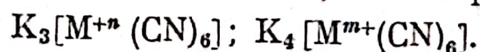
$$Y + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S + M(OH)_n.$$

1.27. Doi oxizi ai aceluiași metal M conțin 22, (2) % oxigen și respectiv 30% oxigen. Determinați:

a) metalul;

b) structurile electronice ale ionilor M^{n+}, M^{m+} formați de atomul respectiv;

c) proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe:



$$K_3[M^{+n}(CN)_6];\ K_4[M^{m+}(CN)_6].$$

1.28. Să se calculeze volumul de oxid de carbon necesar pentru a reduce 46,4 g Fe_3O_4 la Fe metalic. Prezentați și analizați procesul redox.

1.29. Se reduce cu hidrogen la Fe un amestec echimolar de Fe_3O_4 și Fe_2O_3. Știind că s-au obținut 56 g Fe să se calculeze:

a) raportul de masă în care se află cei doi oxizi;

b) compoziția în procente de masă a elementelor componente ale amestecului;

c) volumul de hidrogen necesar reducerii la 1000 K și presiunea de 1,5 atm;

d) volumul de apă ($\rho = 1000\ kg \cdot m^{-3}$), care ar fi necesar obținerii hidrogenului de la punctul *c)* prin electroliză.

1.30. Într-un amestec de oxizi Fe_2O_3, CaO, MgO elementele Fe, Ca, Mg se află în raport de masă 14:10:9. Să se determine raportul molar în care se află cei trei oxizi. Care dintre aceşti oxizi se poate reduce prin aluminotermie?

1.31. La oxidarea unei sîrme de cupru, masa acesteia creşte cu a%. Ce valoare trebuie să aibă a ca procentul de cupru oxidat să fie: *a)* 100%, *b)* 80%.

1.32. Un amestec echimasic de doi oxizi bazici (metalele divalente) cîntăreşte 14,4 g. Dacă se reduce amestecul cu hidrogen se obţin 11,86 g reziduu metalic iar prin solubilizarea reziduului cu acid clorhidric, masa acestuia se reduce la 5,76 g. Să se determine natura celor doi oxizi.

1.33. Prin descompunerea unei substanţe Y de culoare roşie se obţine un metal lichid. Ce cantitate de substanţă s-a descompus, dacă s-a obţinut acelaşi volum de oxigen ca şi cel cuprins în 100 l aer?

1.34. O cantitate egală cu 11,7 g dintr-un metal alcalin reacţionează la cald cu oxigenul, formînd un amestec ce cîntăreşte 14,9 g. Ştiind că amestecul format cuprinde oxidul şi peroxidul metalului în raport molar de 2:1 să se determine:

a) metalul;

b) numărul de oxidare al atomului de oxigen în compuşii formaţi;

c) scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care reprezintă purificarea aerului în spaţii închise.

1.35. La analiza unui amestec gazos format din CO, CO_2 şi N_2 se arde amestecul cu o cantitate stoechiometrică de aer. Ştiind că CO şi CO_2 se află în raport de masă 7:11 să se calculeze:

a) volumul amestecului luat în lucru, dacă densitatea amestecului gazos obţinut după ardere este 1,49 g/l, iar prin trecerea amestecului final printr-o soluţie de $Ca(OH)_2$ de concentraţie 2 molar cu volumul de 2 l, masa acestuia creşte cu 17,6 g.

b) concentraţia molară a soluţiei de $Ca(OH)_2$ după trecerea amestecului gazos rezultat după ardere.

Rezolvare:

a) Amestecul iniţial conţine x moli CO, y moli CO_2, z moli N_2.

Amestecul final conţine numai CO_2 şi azot (iniţial + cel provenit din aerul de ardere), deci $(z + 2x)$ moli.

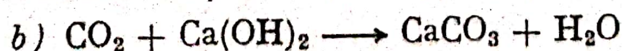
Din relaţia: $\frac{28x}{44y} = \frac{7}{11}$; $x = y$;

$$\frac{17,6}{44} = 0,4; \quad x + y = 0,4; \quad x = y = 0,2 \text{ moli.}$$

$$\overline{M} = \frac{0,4}{0,8+z} \cdot 44 + \frac{0,4+z}{0,8+z} \cdot 28 = \rho \cdot V_M = 33,376 \text{ g/mol}; \quad z = 0,4,$$

Amestec iniţial: $x + y + z = 0,8$.

Volumul iniţial $= 0,8 \cdot 22,4 = 17,92$ l amestec.



b) $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$

Soluţia iniţială conţine 4 moli $Ca(OH)_2$, iar soluţia finală 3,6 moli $Ca(OH)_2$.

$$\text{Concentraţia molară} = \frac{3,6}{2} = 1,8 \text{ molar.}$$

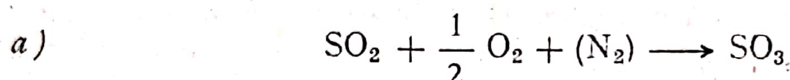
1.36. Pentru obţinerea H_2SO_4 are loc oxidarea SO_2 rezultat la arderea piritei şi apoi absorbţia SO_3 în H_2SO_4 de concentraţie 98 %. La temperatura de 400°C are loc oxidarea unui amestec ce conţine 10 % SO_2, 5 % O_2 şi 85 % N_2 procente de volum. Amestecul gazos rezultat conţine 0,583 % SO_2 netransformat (procent volumic).

Se cere:

a) procentul de SO_2 transformat;

b) masa de soluţie de H_2SO_4 oleum cu 20 % SO_3 liber ce s-ar putea obţine din 1000 m³ (c.n.) amestec gazos rezultat la arderea piritei, folosind H_2SO_4 de concentraţie 98 %.

Rezolvare:



a) $$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + (N_2) \longrightarrow SO_3$$

	SO_2	O_2	(N_2)	SO_3	
Iniţial	10	5	85	—	Total
Consumat	$2x$	x	—	—	
Final	$10-2x$	$5-x$	85	$2x$	$100-x$

100 amestec ———— 0,583 SO_2

$100-x$ ———— $10-2x$

$$x = 4,72$$

$$\% SO_2 = \frac{2 \cdot 4,72}{10} \cdot 100 = 94,4.$$

b) În 1000 m³ amestec gazos se găsesc 100 m³ SO_2 din care se transformă 94,4 m³. Rezultă 413 kg H_2SO_4 100 %.

104,5 ↘ ↗ 2
100
98 ↗ ↘ 4,5

6,5 kg (100 %) ———— 2 kg

413 ———— x

$x = 127,08$ kg oleum

1.37. 20 cm³ SO_3 lichid aflat la temperatura de —10°C ($\rho = 1,8$ g/cm³) se evaporă la temperatura de 50°C cînd se dizolvă în 225 g H_2SO_4 de concentraţie 98 %. Să se calculeze raportul molar $SO_3 : H_2SO_4$ în această soluţie nou obţinută şi concentraţia sa procentuală.

1.38. Un amestec de azot şi dioxid de azot conţine 30 % azot. Dacă amestecul este barbotat prin soluţie de hidroxid de sodiu se formează un amestec de gaze ce conţine 20 % NO_2. Să se determine randamentul absorbţiei şi volumul de gaz (c.n.) obţinut la calcinarea sărurilor obţinute, ştiind că prin calcinare rămîne o singură sare.

1.39. Să se determine masa şi volumul de aer (20 % O_2) necesar arderii unei tone de huilă cu 84 % carbon, dacă prin ardere se formează un amestec echimolar de monoxid şi dioxid de carbon.

Indicaţie: se va lua în consideraţie numai arderea carbonului.

1.40. Reacționînd cu lapte de var, 116 g amestec de monoxid și dioxid de carbon formează 200 g precipitat. Determinați compoziția molară a amestecului inițial și masa de aer necesară conversiei monoxidului de carbon.

1.41. Prin arderea unui volum de metan se obțin 10 kmoli amestec monoxid și dioxid de carbon. Dacă acestui amestec i se adaugă 10 kmoli oxigen, după conversie rezultă 17 kmoli gaz. Determinați compoziția și densitatea amestecului inițial de gaze.

1.42. Doi oxizi ai aceluiași element X formează un amestec echimolar ce conține 69,5652% oxigen. Dacă raportul masic al celor doi oxizi este 27:19, iar diferența dintre stările de oxidare ale atomului X în cei doi compuși este egală cu 2, să se determine cei doi oxizi. Identificați compusul cu caracter mai oxidant.

Rezolvare:

Se notează formulele celor 2 oxizi X_2O_y și X_2O_{y+2}. Dacă A este masa atomică a lui X se formează un sistem ținînd cont că masele moleculare sînt:

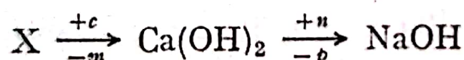
$2A + 16\,y$ și $2A + 16\,(y+2)$

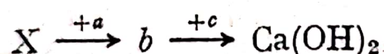
$$\begin{cases} 69{,}5652\,(A + 8y + 8) = 800(y+1) \\ 19\,(2A + 16y + 32) = 27\,(2A + 16y) \end{cases} \qquad \begin{cases} y = 3 & N_2O_3 \\ A = 14 & N_2O_5 \end{cases}$$

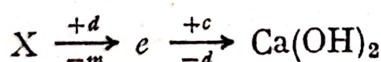
N_2O_5 are caracter mai oxidant avînd N.O. mai mare.

1.43. O masă *a* de compus de forma XO_3 cu raportul masic X:O = 2:3, barbotat prin soluție de barită formează 2*a* grame precipitat. Să se afle randamentul reacției.

1.44. Determinați substanțele notate cu litere din exercițiul de mai jos, știind că 2 g element X cu electrovalența +2, formează 2,8 g oxid.





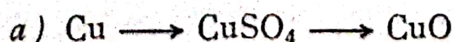


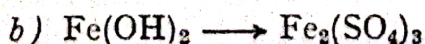
Arătați cum se poate demonstra natura legăturii chimice pentru $Ca(OH)_2$.

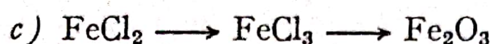
1.45. Printr-un amestec de NaOH și KOH dizolvat în apă se trece un curent de CO_2. Să se calculeze raportul molar în care se găsesc cele două baze, dacă amestecul celor două săruri acide obținute se află în raportul de masă egal cu 0,2393.

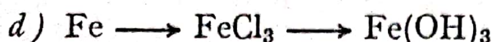
1.46. Un amalgam de sodiu conține 18,62% sodiu. Să se calculeze masa de amalgam supusă hidrolizei, dacă din această reacție s-au obținut 0,56 l gaz (c.n.).

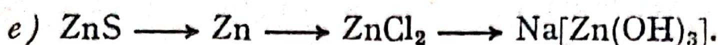
1.47. Să se scrie ecuațiile reacțiilor cu ajutorul cărora se pot face următoarele transformări:






c) $FeCl_2 \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow Fe_2O_3$


d) $Fe \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow Fe(OH)_3$


e) $ZnS \longrightarrow Zn \longrightarrow ZnCl_2 \longrightarrow Na[Zn(OH)_3]$.

1.48. Un amestec de $Fe(OH)_2$ şi $Fe(OH)_3$ se încălzeşte în prezenţa aerului şi a apei. Ştiind că în final se obţine o substanţă unică, ce se calcinează după filtrare şi uscare, să se calculeze masa de oxid obţinută ştiind că s-au luat în lucru 30,4 g amestec în care raportul molar $Fe(OH)_2 : Fe(OH)_3 = 1:2$.

1.49. Se tratează 12 g fier cu o soluţie de HCl; prin soluţia obţinută este trecut un curent de clor, apoi se adaugă o soluţie de NaOH. Se obţine un precipitat care filtrat, uscat şi calcinat cîntăreşte 16 g substanţă (culoare roşie). Să se stabilească dacă proba analizată este fontă sau oţel, fiind formată numai din Fe şi carbon.

1.50. Un aliaj cu masa de 31,2 g format din Cu, Al şi Zn este supus analizei obţinîndu-se următoarele rezultate:

a) prin tratarea cu o soluţie de HCl concentrat după reacţie rămîne un reziduu de 12,8 g;

b) prin tratare cu o soluţie de NaOH la cald se obţin 0,5 moli de gaz.

Să se determine raportul molar în care se află cele trei metale, precum şi volumul soluţiei de NaOH 10 molar necesară.

1.51. O cantitate de hidroxid de potasiu reacţionează cu 400 g soluţie H_2SO_4 12,25%. Dacă concentraţia de acid sulfuric în soluţia nou formată este 5,724% determinaţi cîţi ioni se găsesc în cantitatea de KOH intrată în reacţie.

Rezolvare:

Soluţia iniţială conţine $12{,}25 \cdot 4 = 49$ g H_2SO_4. Masa H_2SO_4 ce reacţionează cu x g KOH va fi $\frac{98x}{2 \cdot 56}$, iar soluţia finală are masa $(400 + x)$ g.

Din rezolvarea ecuaţiei: $(400 + x) \cdot 5{,}724 = 100\left(49 - \frac{98\,x}{2 \cdot 56}\right)$ se obţine $x = 28\,g = 0{,}5$ moli. Numărul de ioni va fi:

$$3{,}0115 \cdot 10^{23} \text{ ioni } K^+ \text{ şi } 3{,}0115 \cdot 10^{23} \text{ ioni } OH^-.$$

1.52. Dacă se diluează la flacon cotat de 500 cm³ o probă de bază alcalină cu masa de 10 g şi concentraţie 40% se obţine o soluţie de concentraţie 0,2 *m* şi densitate egală cu unitatea. Determinaţi:

a) baza folosită,

b) masa soluţiei de HCl 10% ($\rho = 1$ g/cm³), care reacţionînd cu 100 cm³ bază diluată formează o nouă soluţie în care concentraţia bazei este 0,1 *m*.

1.53. Se adaugă o masă x de sodiu în 200 g soluţie de hidroxid de sodiu 20%, formîndu-se o nouă soluţie de concentraţie 40%. Ce masă de aliaj echimolar de Zn şi Al poate dizolva această soluţie?

1.54. Ştiind că o bază conţine 34,615% metal, determinaţi natura bazei. Demonstraţi prin 2 ecuaţii chimice caracterul amfoter al acestei substanţe.



1.55. Un compus format din H, O, S are $M = 114$. Știind că numărul de atomi ai celor două elemente cu electronegativitate mai mică întrece cu o unitate numărul atomilor celui mai electronegativ element, iar raportul masic $S : O = 4 : 3$, să se determine formula acidului și stările de oxidare ale atomului de sulf.

1.56. Un aliaj format din Cu și Mg se tratează cu H_2SO_4 concentrat și se obține un amestec gazos care conține 20% SO_2 în procente de volum. Să se calculeze raportul de masă în care se află cele două metale. Scrieți trei ecuații chimice care să demonstreze caracterul oxidant al acestui acid.

1.57. O soluție formată dintr-un amestec de HNO_3 și H_2SO_4, care se află în raport molar 1:4, se titrează cu 20 ml soluție NaOH 0,5 *n* pînă la schimbarea culorii indicatorului. Să se prezinte o relație care să facă legătura între volumul V al soluției și concentrația molară a celor doi acizi.

Rezolvare:

$$\text{Cantitatea de NaOH} = \frac{0{,}5 \cdot 20}{1000} = 0{,}01 \text{ moli}$$



$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$



$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

x = moli H_2SO_4,
y = moli HNO_3

$$\begin{cases} \dfrac{x}{y} = 4. \\ 2x + y = 0{,}01 \end{cases} \qquad y = 0{,}0011 \text{ moli } HNO_3$$

C_m = concentrația $HNO_3 \longrightarrow C_m \cdot V = 1{,}1.$

1.58. Peste 20 ml soluție HNO_3 de concentrație necunoscută se toarnă apă distilată pînă la un volum de 100 ml. Se adaugă apoi 100 ml soluție NaOH de concentrație 0,01 *m*, obținîndu-se în final o soluție în care concentrația HNO_3 a devenit $5 \cdot 10^{-6}$ molar. Să se calculeze concentrația soluției inițiale de HNO_3.

1.59. Aurul reacționează numai cu un amestec format din HCl și HNO_3 (raport molar 3:1) numit și „apă regală". Știind că cei doi acizi sînt de concentrație 36,5% și respectiv 63%, să se calculeze raportul de masă în care trebuie luați cei doi acizi. Ce volum de clor atomic poate rezulta din 200 g apă regală?

1.60. Se diluează la balon cotat de 500 cm³, 200 g soluție de acid HA de concentrație 15,75%. O probă de 10 ml acid din balonul cotat se neutralizează cu 10 ml NaOH 1 *n*. Determinați acidul și scrieți trei ecuații chimice care să demonstreze caracterul său oxidant.

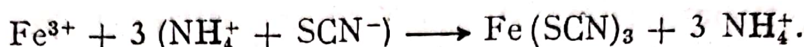
1.61. Să se determine conținutul procentual de sulf dintr-un oțel, dacă SO_3 format prin oxidarea unei probe de 2 g este absorbit în 40 cm³ soluție 0,02 *n* NaOH. Excesul de soluție alcalină necesită pentru neutralizare 12 cm³ soluție HCl 0,0250 *n*.

1.62. Reacționează 8 kmoli de amoniac cu o soluție (S) de H_2SO_4, formată prin amestecarea a 100 kg H_2SO_4, 500 kg apă și o soluție (S_1) de concentrație 80% H_2SO_4. Determinați masa soluției 80% H_2SO_4 și concentrația procentuală a soluției (S) care a absorbit întreaga cantitate de amoniac.

1.63. Se neutralizează cu o cantitate echivalentă de NaOH, 200 g soluție de acid azotic de concentrație 15,75%. Calculați masa de sare ce mai trebuie adăugată soluției de sare obținută pentru a se forma o soluție saturată la 20°C, dacă solubilitatea sării este 85 g la 100 g de apă.

1.64. Dintr-o saramură folosită la fabricarea sodei de rufe se ia o probă de 5 cm³ și se diluează la balon cotat de 250 cm³. Din soluția diluată se ia o probă de 10 cm³ și se tratează cu 20 cm³ soluție $AgNO_3$ 0,1 *n*. Excesul de azotat de argint reacționează cu 10,2 cm³ NH_4SCN 0,1 *n* în prezența alaunului feric. Să se determine concentrația saramurii în g/l, concentrația sa molară și normală.

Indicație: Punctul de echivalență se identifică prin apariția culorii roșii conform ecuației reacției:



$$Fe^{3+} + 3\,(NH_4^+ + SCN^-) \longrightarrow Fe(SCN)_3 + 3\,NH_4^+.$$

1.65. O probă de 1 g dolomită se supune analizei cantitative. Se dizolvă în HCl concentrat și soluției obținute i se fac următoarele determinări:

a) soluția se tratează cu oxalat de amoniu și precipitatul format după uscare cîntărește 0,73 g (precipitat monohidratat),

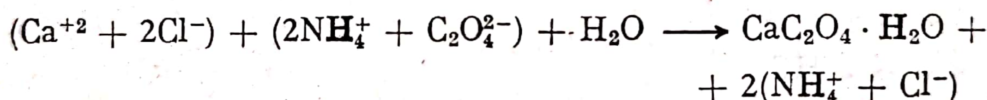
b) filtratul obținut mai sus se tratează cu fosfat alcalin în mediu amoniacal, iar precipitatul obținut după ce s-a calcinat la 1100°C cîntărește 0,495 g.

Să se determine conținutul procentual al dolomitei și să se scrie toate ecuațiile reacțiilor chimice.

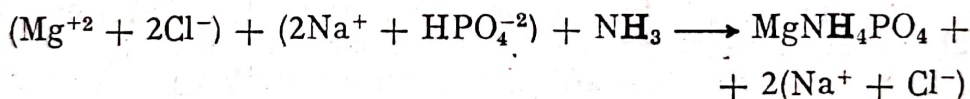
Rezolvare:



$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + HCl \longrightarrow CaCl_2 + MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$



$$(Ca^{+2} + 2Cl^-) + (2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}) + H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

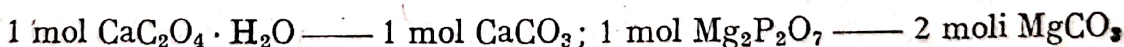


$$(Mg^{+2} + 2Cl^-) + (2Na^+ + HPO_4^{-2}) + NH_3 \longrightarrow MgNH_4PO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$



$$2\,MgNH_4PO_4 \xrightarrow{1100°C} \underset{\text{Pirofosfat}}{Mg_2P_2O_7} + 2\,NH_3 + H_2O$$

146g 100g 198 g 2·84 g



1 mol $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ —— 1 mol $CaCO_3$; 1 mol $Mg_2P_2O_7$ —— 2 moli $MgCO_3$

0,73 g —————— $x = 0,5$ g 0,495 g —————— $z = 0,42$ g

Impurități 1 — 0,92 = 0,08 g; 50% $CaCO_3$, 42% $MgCO_3$, 8% impurități.

1.66. O probă de 1 g dolomită cu raportul molar 1:1 dă la calcinare o pierdere de 48,26%. Știind că impuritățile se reduc la jumătate să se determine puritatea dolomitei.

1.67. O probă de sodă calcinată este impurificată cu carbonat acid de natriu. Prin dizolvarea probei se obține o soluție cu volumul de 100 ml. Pentru neutralizarea în prezența fenolftaleinei a 10 ml din această soluție se consumă 6 ml de HCl 1 *n*. Același volum de soluție consumă 13 ml HCl 1 *n* dacă neutralizarea se face în prezența metiloranjului. Calculați procentul de $NaHCO_3$ din sodă.

Indicație: în prezența fenolftaleinei are loc procesul:



$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

1.68. Se supun calcinării 200 g $NaHCO_3$ de puritate 84%. Știind că amestecul format în urma descompunerii are masa de 169 g și este format din $NaHCO_3$, Na_2CO_3 și impurități să se calculeze compoziția procentuală a acestui amestec.

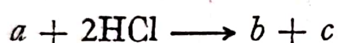
1.69. Se dizolvă în apă 0,02 moli $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ precum și 0,01 moli $NaHCO_3$, obținîndu-se 250 ml soluție. Să se calculeze volumul de soluție 0,5 normal HCl care va titra în prezența metiloranjului amestecul de săruri de mai sus.

Care va fi concentrația molară a soluției rămase după reacție?

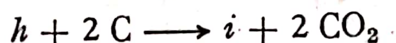
1.70. Un volum de dioxid de carbon ce conține $3{,}0115 \cdot 10^{23}$ molecule este barbotat prin 300 grame soluție alcalină de NaOH 20%. Dacă masa de sare obținută este egală cu masa de bază reacționată, reacția nefiind totală, să se determine concentrația procentuală a sării neutre obținute.

1.71. Se prepară în laborator sulfat de amoniu din H_2SO_4 40% și soluție de NH_3 de concentrație 20%. Să se calculeze concentrația procentuală a soluției de sare formată. (Se va considera că reacția dintre acid și bază este totală).

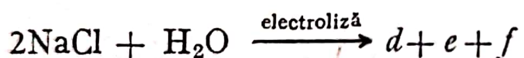
1.72. Se consideră schema:



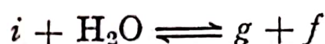
$$a + 2HCl \longrightarrow b + c$$



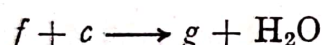
$$h + 2\ C \longrightarrow i + 2\ CO_2$$



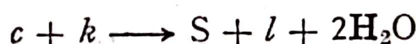
$$2NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} d + e + f$$



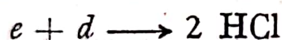
$$i + H_2O \rightleftharpoons g + f$$



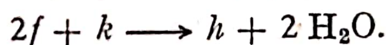
$$f + c \longrightarrow g + H_2O$$



$$c + k \longrightarrow S + l + 2H_2O$$



$$e + d \longrightarrow 2\ HCl$$



$$2f + k \longrightarrow h + 2\ H_2O.$$

Știind că c este un compus format dintr-un element E și hidrogen, în care hidrogenul reprezintă 5,88% procente de masă, iar i un alt compus al elementului X cu un metal, în care X se află în proporție de 41,02% procente de masă, se cere:

a) să se identifice elementul E și substanțele a ... l;

b) să se calculeze volumul de soluție de concentrație 2 n de H_2SO_4 care reacționează cu 0,5 moli substanță c;

c) să se calculeze compoziția procentuală a substanței g.

1.73. La tratarea cu H_2SO_4 concentrat în exces a sulfurii de sodiu, se obține un amestec gazos format din H_2S și SO_2 în raport molar 1:3. Știind că sulful rezultat din aceeași reacție, după filtrare, spălare și uscare formează o soluție saturată în CS_2 cu masa de 28,8 g, să se calculeze numărul de moli de Na_2S luați în lucru și procentul de masă de Na_2S transformat în sulf (solubilitatea este 50 g în 100 g CS_2).

1.74. La hidroliza unui amestec format din Na_2S și CaC_2 se obține un amestec gazos care conține 6,98% hidrogen în procente de masă. Să se calculeze raportul molar în care se află cele două săruri.

1.75. O sulfură de cupru conține 80% cupru. Arătați în ce transformare masa reziduului solid obținut este egală cu cea a sulfurii inițiale. Explicați structural valența cuprului din această sulfură.

1.76. Se încălzesc puternic 10 g $NaNO_3$ de puritate 85% și se obține un reziduu solid ce cîntărește 8,572 g. Să se determine randamentul transformării: care din cele două săruri are caracter oxidant? Care este anhidrida mixtă, care reacționînd cu soluție de hidroxid de sodiu formează un amestec echimolar din cele două săruri?

1.77. Se neutralizează 20,1 g acid oxigenat monobazic cu 200 cm^3 soluție normală de KOH. Știind că sarea obținută intră în compoziția explozibilului — chedită — să se stabilească:

a) sarea formată, dacă anionul conține 64,32% oxigen;

b) ecuația reacției ce exprimă caracterul oxidant al sării.

1.78. Clorurile a două metale vecine din aceeași perioadă formează un amestec echimolar ce conține 57,412% halogen. Dacă atomii celor două elemente metalice au același număr de neutroni, iar echivalentul metalului caracterizat printr-o valoare mai mare a electronegativității este 20, să se determine legătura chimică a sării folosită la uscarea substanțelor. * Explicați această proprietate a sării.

***1.79.** Se diluează pînă la concentrația 1 molar 200 ml soluție KOH 28% ($\rho = 1,27\ kg \cdot dm^{-3}$). Soluția obținută are presiunea osmotică $\pi = 88,56$ atm la $t = 27°C$. Să se calculeze:

a) volumul de apă necesar diluării soluției de bază;

b) coeficientul izotonic și semnificația acestei noțiuni;

c) gradul de disociere al KOH în condițiile din problemă.

Rezolvare:

a) Pentru determinarea volumului de apă se aplică legea amestecurilor
$V_1C_M + V_2 \cdot O = (V_1+V_2) \cdot C_{M final}$; C_M = molaritatea

— soluția KOH 28% corespunde la 6,35 molar

$$\frac{28}{100} = \frac{56 \cdot C_M}{1000 \cdot 1,27}, \quad V_2 = 200 \cdot 6,35 - 200 = 1\,070 \text{ ml } H_2O.$$

b) Coeficientul izotonic măsoară creșterea numărului de particule din soluție în urma disocierii electrolitice.

Se determină din raportul presiunilor osmotice $i = \dfrac{\pi \text{ practic}}{\pi \text{ teoretic}}$

π teoretic $= n\,C_MRT = 2 \cdot 0,082 \cdot 300 = 49,2$ atm

$$i = \frac{88,56}{49,2} = 1,8.$$

c) $\alpha = \dfrac{i-1}{n-1}$; n = nr. de particule în care disociază substanța

$$\alpha = \frac{1,8-1}{2-1} = 0,8, \text{ deci KOH este un electrolit tare.}$$

1.80. Un amestec echimasic ce cîntărește 8,4 g este format din două săruri. Dacă se calcinează una din aceste săruri se obțin 2,65 g reziduu solid și 1,12 l amestec echimolar de gaze A și B. Gazul B este format din molecule puternic polare, cu unghiul de 105°. La calcinarea celeilalte săruri se obțin 2 g oxid metalic și 1,12 l gaz A. Determinați natura celor două săruri.

2. TERMODINAMICA CHIMICĂ

Breviar

Termochimia este ramura chimiei care se ocupă cu studiul efectelor calorice ce însoțesc reacțiile chimice. Chimia ca știință a naturii studiază fenomenele chimice atît din punct de vedere microscopic cît și macroscopic.

În studiul sistemelor din punct de vedere macroscopic nu se ține seama de structura internă a acestora ci numai de mărimi măsurabile.

Prin *sistem* se înțelege un ansamblu de corpuri care poate fi delimitat convențional de mediul înconjurător și care în timpul evoluției se comportă ca un întreg.

Prin *fază* se înțelege o porțiune dintr-un sistem, cu proprietăți identice în toată masa ei și separată de restul sistemului prin suprafețe de separare.

Experiențele executate în laborator precum și numeroasele procese utilizate în tehnologia chimică arată că sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Variația totală a energiei sistemului (denumită *energie internă*) se notează cu ΔU și se obține prin însumarea lucrului de expansiune L și a căldurii Q:

$$\Delta U = L + Q$$

Însumarea energiei interne cu lucrul necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiune constantă se numește *entalpie* și se notează cu H:

$$H = U + pV$$

Deci, în cazul reacțiilor chimice care se desfășoară la presiune constantă, *căldura de reacție este egală cu variația de entalpie* a sistemului, adică *cu diferența dintre entalpia finală a sistemului și entalpia inițială a acestuia*

$$\Delta H = H_{produși\ de\ reacție} - H_{reactanți}$$

Variația de entalpie a sistemului în reacția de sinteză a unui mol de substanță din elementele componente reprezintă *căldura de formare*. Convențional entalpia unui element se consideră zero.

În concluzie, o substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este mai mică. Într-o reacție chimică variația de entalpie este funcție de numărul de moli ai fiecărui component participant la reacție:

$$\Delta H = \Sigma n_p H_p - \Sigma n_r H_r$$

Reacțiile exoterme se pot defini ca fiind acele reacții în care entalpia totală a reactanților este mai mare decît entalpia totală a produșilor de reacție, variația de entalpie fiind mai mică decît zero ($\Delta H < 0$).

În mod analog, *reacțiile endoterme* sînt reacții în care entalpia totală a reactanților este mai scăzută decît cea a produșilor de reacție ($\Delta H > 0$).

În anul 1840 Hess enunță legea care-i poartă numele: *căldura absorbită sau degajată într-o reacție chimică este constantă și este determinată numai de starea inițială și de natura finală a sistemului, indiferent de calea urmată de reacție.*

Prin urmare, dacă o reacție are loc în mai multe etape, suma algebrică a căldurilor de reacție este egală cu căldura totală a reacției. Se constată că ecuația reacției globale se obține prin însumarea ecuațiilor reacțiilor intermediare.

De asemenea, *efectul termic global* se obține prin însumarea efectelor termice ale etapelor intermediare.

În reacțiile reversibile căldura reacției directe este egală cu căldura reacției inverse (*legea* **L a v o i s i e r-L a p l a c e**).

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent apare un efect termic. Căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent se numește ***căldură molară de dizolvare***. Căldura de dizolvare sau de neutralizare se calculează cu ajutorul formulei

$$\int \Delta H = Q/n,$$

unde $Q = m \cdot c \cdot \Delta t$ (căldura absorbită de soluție), iar n = numărul molilor de substanță care se dizolvă sau reacționează. Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datoresc și ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături chimice între aceștia.

Prin urmare, variația de entalpie ΔH a unei reacții chimice este egală cu diferența dintre suma energiilor tuturor legăturilor care se rup și suma energiilor tuturor legăturilor care se formează:

$$\Delta H = \Sigma \epsilon_{legături\ desfăcute} - \Sigma \epsilon_{legături\ formate}$$

sau

$$\Delta H = \Sigma \epsilon_{reactanți} - \Sigma \epsilon_{produși\ de\ reacție}$$

Entropia se notează cu litera S și *măsoară gradul de dezordine internă* a unui sistem.

În cazul în care un sistem absoarbe într-un proces reversibil o anumită cantitate de căldură (Q), la o temperatură dată (T), variația de entropie este dată de raportul

$$\Delta S = Q/T.$$

Pentru a determina variația de entropie într-o reacție chimică, trebuie să se cunoască entropia fiecărei substanțe la temperatura la care are loc reacția, precum și numărul de moli din fiecare substanță participantă la reacție:

$$\Delta S = S_{produși\ de\ reacție} - S_{reactanți},$$

sau

$$\Delta S = \Sigma n_p S_p - \Sigma n_r S_r.$$

Convențional, ca și în cazul entalpiei, se ia în calcul *entropia standard*. În acest caz se poate scrie:

$$\Delta S = \Sigma n_p S \quad - \Sigma n_r S_r^0.$$

Neglijind variația de entalpie, o reacție chimică tinde să aibă loc în sensul creșterii entropiei. Partea din căldura de reacție care poate fi valorificată sub formă de lucru util se numește entalpie liberă și se notează cu ΔG:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

sau

$$\Delta G = \Sigma n_p G_p - \Sigma n_r G_r.$$

Termenul $T\Delta S$ reprezintă ***energia de organizare***. Variația entalpiei libere într-o reacției chimică exprimă relația între variația de entalpie și variația de entropie la o anumită temperatură, respectiv reprezintă interdependența dintre tendința sistemelor către un minim de energie și un maxim de dezordine.

În natură este posibilă transformarea energiei radiante în energie chimică prin *procesul de fotosinteză*. Aceasta constă în sinteza zaharidelor din dioxid de carbon și apă. Procesul fiind endoterm, se absoarbe o cantitate de energie radiantă care este stocată sub formă de energie chimică. În reacțiile biochimice un rol deosebit îl au legăturile fosfat din grupele fosfat. Legăturile fosfat pot fi bogate în energie (care presupun absorbția a aproximativ 33,5 kJ/mol), sau legături sărace în energie (aproximativ 17 kJ/mol). Principalul purtător de energie din toate celulele este compusul adenozintrifosfat care se notează în mod curent ATP.

2.1. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

2.1.1. Potrivit unor statistici, în fiecare an pe glob se produc aproximativ 5 miliarde tone de CO_2.

a) Cum explicaţi „efectul de seră" datorat acumulării permanente a dioxidului de carbon în atmosfera terestră?

b) Ce cantitate de căldură ar primi planeta dacă un sfert din dioxidul menţionat anterior ar proveni din arderea cărbunelui? ($\Delta H^{o}_{f\,CO_2} = -393,2$ kJ · mol^{-1}).

***2.1.2.** Cu mulţi ani în urmă, se aprecia că rezervele mondiale de cărbune sînt de 7 000 miliarde tone iar cele de gaz metan ale României de 550 miliarde metri cubi. Pe de altă parte, oamenii planetei Pămînt consumă anual numai pentru producerea energiei aproximativ $3 \cdot 10^9$ tone de materiale combustibile. Pentru cît timp ar fi suficiente aceste rezerve fiecare în parte, dacă s-ar utiliza numai în scopul amintit? Cifrele rezultate din calcul pot fi adevărate? De ce?

***2.1.3.** La arderea a 500 cm^3 CH_4, 1 litru acetilenă, 0,1 kg antracit şi 0,05 kg huilă, s-au obţinut următoarele cantităţi de căldură: 4 754 calorii pentru metan, 14 kcal pentru acetilenă, $3,65 \cdot 10^6$ J pentru antracit şi $1,675 \cdot 10^6$ J pentru huilă.

a) Să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice de ardere a celor patru substanţe utilizînd, în acest scop, la început formulele generale ale categoriilor de substanţe din care fac parte fiecare din ele şi apoi să se facă particularizările respective acolo unde este cazul.

b) Să se exprime puterea calorică a combustibililor menţionaţi în jouli pe kilogram pentru substanţele solide şi-n kilocalorii pe mol pentru cele gazoase.

c) Să se scrie cele patru substanţe în ordinea crescătoare a puterilor calorice.

2.1.4. Ce deosebire există între un sistem şi o fază? Considerînd sistemul şi faza ca fiind mulţimi, se cere relaţia de incluziune dintre ele şi o reprezentare grafică simplă prin cercuri concentrice.

2.1.5. Se consideră sistemul bifazic format din motorină — apă şi-l considerăm ca o mulţime formată din două elemente. În mod analog vom considera sistemul trifazic gheaţă-apă-vapori, ca fiind o altă mulţime, formată din trei elemente. Prin intersecţia celor două mulţimi se obţine un sistem sau o fază? Dar prin reuniunea lor? (Cum s-ar putea realiza practic acest sistem?)

2.1.6. Puterea calorică a unui amestec echimolecular format din alcool metilic şi benzen este $q = 35\,740$ kJ · kg^{-1}. Ştiind că prin arderea unui mol de benzen se degajă de 4,5 ori mai multă energie decît la arderea unui mol de alcool metilic, se cere căldura care se eliberează prin combustia unui amestec obţinut din 64 g alcool şi 39 g benzen.

Rezolvare:

Avînd în vedere noţiunea de amestec echimolecular se poate calcula căldura care se degajă la arderea unui mol de CH_3OH şi respectiv a unui mol de C_6H_6. Al doilea amestec nu este echimolecular.

$$M_{CH_3OH} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{C_6H_6} = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$32\ g\ CH_3OH + 78\ g\ C_6H_6 = 110\ g$ amestec echimolecular

Dacă 110 g amestec echimolecular conţin 32 g CH_3OH

1 000 g amestec echimolecular ——— A

$$A \approx 291\ g\ CH_3OH$$

Dacă 110 g amestec echimolecular conţine 78 g C_6H_6

1 000 g amestec echimolecular ——— B

$$B \approx 709\ g\ C_6H_6$$

$$\frac{291}{32} \approx 9 \text{ moli } CH_3OH \qquad \frac{709}{78} \approx 9 \text{ moli } C_6H_6$$

x = cantitatea de energie care se degajă la arderea unui mol de CH_3OH.

$$9x + 9 \cdot 4{,}5x = 35\,740 \text{ kJ}$$

$$49{,}5x = 35\,740$$

$$x = \frac{35\,740}{49{,}5} \approx 722{,}02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (pentru } CH_3\text{—}OH\text{)},$$

$$y = 4{,}5 \cdot 722{,}02 = 3\,249{,}09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (pentru } C_6H_6\text{)}.$$

$$\frac{64}{32} = 2 \text{ moli } CH_3OH; \quad \frac{39}{78} = 0{,}5 \text{ moli } C_6H_6.$$

$$Q = 2 \cdot 722{,}02 + 0{,}5 \cdot 3\,249{,}09$$

$$Q = 1\,444{,}04 + 1\,624{,}545 = 3\,068{,}585 \text{ kJ}$$

2.1.7. Prin arderea unui mol de etan rezultă 370,4 kilocalorii, iar prin arderea unui mol de butan 687,8 kilocalorii. Să se exprime căldura degajată la arderea unui mol de alcan oarecare printr-o relaţie de forma $Q = ax + b$, unde x = numărul atomilor de carbon din moleculă.

Rezolvare:

$x_1 = 2$ 

$x_2 = 4$ 

$$\begin{cases} Q_1 = ax_1 + b \\ Q_2 = ax_2 + b \end{cases} \qquad \begin{cases} Q_1 = 370{,}4 \text{ kcal}; \\ Q_2 = 687{,}8 \text{ kcal}; \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = 2 \\ x_2 = 4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 370{,}4 = 2a + b \\ 687{,}8 = 4a + b \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2a = 370{,}4 - b \\ 2\,(370{,}4 - b) + b = 687{,}8 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 740,8 - 2b + b = 687,8 \Rightarrow b = 53 \\ 2a = 370,4 - 53 \Rightarrow a = 158,7 \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q = ax + b \\ Q = 158,7\,x + 53 \end{cases}$$

2.1.8. Să se calculeze puterea calorică a unui amestec carburant format din două părţi masice de metanol şi trei părţi de etanol, ştiind cu aproximaţie că arderea completă a unui mol de CH_3OH degajă 710,6 kJ, iar 0,5 moli de CH_3CH_2OH eliberează 679,25 kJ.

2.1.9. La combustia unui amestec echimolecular de etan şi propan cu masa de 3,7 g rezultă 188,8 kJ. Care este puterea calorică a amestecului?

***2.1.10.** În două recipiente cu volume egale se află mase egale de CH_4 şi respectiv H_2. Se dă foc ambelor gaze. Care este raportul dintre cantităţile de căldură degajate la arderea celor două gaze?
Între căldurile lor de combustie există relaţia:

$$(\Delta H^0_{CH_4} \approx 3\ \Delta H^0_{H_2}).$$

2.1.11. Se arde un amestec de 5 m³ CH_4 şi C_2H_2, amestec care se află la 27°C şi 1,8 atm. Ştiind că densitatea amestecului în condiţiile de mai sus este 1,3 $kg\cdot m^{-3}$, să se calculeze cantitatea de căldură degajată la ardere.
Puterea calorică, $q_1 = 801,58\ kJ\cdot mol^{-1}$ şi respectiv $q_2 = 1\,254,55\ kJ\cdot mol^{-1}$, pentru CH_4 şi C_2H_2.

Rezolvare: (Varianta 1)

Notăm cu V_1 = volumul metanului şi V_2 = volumul acetilenei care formează amestecul

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = qV \Rightarrow m = 1,3\ kg\cdot m^{-3}\cdot 5\ m^3 = 6,5\ kg$$

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} \Rightarrow V_0 = \frac{1,8\cdot 5\cdot 273}{1\cdot 300} = 8,19\ m^3$$

1 kmol CH_4 = 16 kg şi 1 kmol C_2H_2 = 26 kg

Dacă 22,4 m³ CH_4 cîntăresc 16 kg

V_1 m³ CH_4 ———— A kg

$$A = \frac{16\,V_1}{22,4} = \frac{V_1}{1,4}\ \text{kg de } CH_4.$$

Dacă 22,4 m³ C_2H_2 cîntăresc 26 kg

V_2 m³ C_2H_2 ———— B kg

$$B = \frac{26\,V_2}{22,4} = \frac{13\,V_2}{11,2}\ \text{kg de } C_2H_2$$

Formăm următorul sistem:
$$\begin{cases} V_1 + V_2 = 8,19 \\ \dfrac{V_1}{1,4} + \dfrac{13\,V_2}{11,2} = 6,5 \end{cases}$$

Soluțiile sistemului sînt: $V_1 = 6{,}734\ m^3 = 6\,734\ l\ CH_4$

$V_2 = 1{,}456\ m^3 = 1\,456\ l\ C_2H_2$

$6\,734 : 22{,}4 = 300{,}625$ moli de CH_4

$1\,456 : 22{,}4 = 65$ moli de C_2H_2

$Q = 300{,}625 \cdot 801{,}58 + 65 \cdot 1\,254{,}55 \approx 822\,520{,}7$ kJ

(Varianta II)

$$pV = \frac{m}{M}\ RT; \quad p = \frac{m}{V}\ \frac{RT}{M} = q\frac{RT}{M}; \qquad M = 17{,}76 =$$

$$= \frac{x}{100} \cdot 16 + \frac{100 - x}{100} \cdot 26.$$

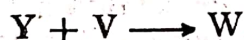
82,4% CH_4 și 17,6% C_2H_2 în procente de volum. Volumul amestecului în condiții normale este 8,19 m^3.

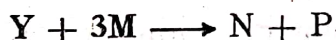
6,748 m^3 CH_4 și 1,441 m^3 C_2H_2 (c.n.)

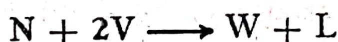
$$\frac{6\,748}{22{,}4} \cdot (801{,}58) + \frac{1441}{22{,}4} \cdot (1\,254{,}55) = 822\,500\ \text{kJ}.$$

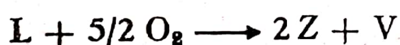
***2.1.12.** Se consideră următoarea schemă:











Știind că V = H_2O, Y = oxidul elementului cu masa atomică 40, iar Z = oxidul elementului M, se cere:

a) identificarea substanțelor din schemă;

b) care din reacții sînt exoterme și care sînt endoterme?

c) ce valori aproximative au temperaturile de reacție pentru prima, a treia și ultima ecuație din schema anterioară?

2.1.13. Într-o eprubetă se amestecă 8 g floare de sulf cu 14 g pilitură de fier. Pentru declanșarea reacției se furnizează amestecului o cantitate de căldură Q_1. După aceea reacția decurge la incandescență eliberînd energia Q_2.

a) Ce compus chimic se formează în eprubetă?

b) Care este valoarea raportului masic de amestecare a celor două elemente?

c) De unde rezultă acest raport și de ce trebuie respectat?

d) Ce relație există între Q_1 și Q_2?

e) De ce nu s-a obținut un mol de substanță?

2.1.14. Într-un pahar cu soluție de $Ba(OH)_2$ așezat pe o plăcuță de lemn umed se toarnă soluție concentrată de sulfocianură de amoniu. Se constată că după încetarea reacției paharul rămîne fixat de plăcuță.

a) Care este explicația acestui fenomen?

b) Să se scrie ecuația termochimică a reacției.

c) Ce volum de gaz se degajă în condiții normale dacă se consumă 200 g soluție de hidroxid cu concentrația de 34,2%?

2.2. CĂLDURA DE REACȚIE

2.2.1. Ecuația stoechiometrică a unei reacții justifică cert conservarea energiei sau conservarea masei? Dați exemple. Ce deosebire există între o reacție chimică și o reacție nucleară din punct de vedere al legilor de conservare?

***2.2.2.** 8,1725 grame de zinc reacționează cu soluție diluată de acid clorhidric la presiune constantă în condiții normale.

a) Sistemul pierde sau cîștigă energie? De ce?

b) Care este bilanțul energetic al acestui sistem știind că dacă ar reacționa în condiții identice 0,5 atomi-gram de zinc variația de energie internă ar fi $\Delta U = -77,33$ kJ, din care lucrul mecanic de expansiune reprezintă numai 1,254 kJ?

c) Care este ecuația chimică, termochimică și stoechiometrică de combustie a gazului rezultat din reacția menționată mai înainte?

2.2.3. Prin arderea la presiune constantă a 1 400 cm^3 monoxid de carbon se degajă 17,66 kJ. Care este cantitatea de căldură degajată, dacă se ard 2,5 moli de monoxid? Dar dacă s-ar combustiona 1,75 grame?

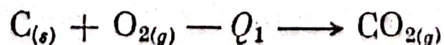
2.2.4. Într-o reacție termochimică notînd cu Q = căldura schimbată cu mediul înconjurător, ΔU = variația energiei interne a sistemului și cu ΔH = variația de entalpie, se cere să se justifice de ce următoarele două relații nu sînt adevărate:

$$Q_p = \Delta U$$

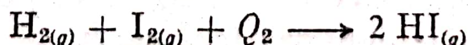
$$Q_v = \Delta H.$$

2.2.5. Dacă într-o reacție chimică entalpia reactanților este mai mare decît entalpia substanțelor rezultate, cum este reacția endotermă sau exotermă? Ce se întîmplă în cazul invers? De ce majoritatea reacțiilor care se produc spontan sînt reacții exoterme?

2.2.6. Se dau următoarele două ecuații termochimice:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} - Q_1 \longrightarrow CO_{2(g)}$$



$$H_{2(g)} + I_{2(g)} + Q_2 \longrightarrow 2\ HI_{(g)}$$

a) Care din ele este endotermă și care exotermă? De ce? (Justificările se vor face avînd în vedere diferența de mărime dintre entalpiile substanțelor reactante și entalpiile produșilor de reacție.)

b) Ce credeți, există vreo deosebire cînd carbonul utilizat este diamant sau grafit?

***2.2.7.** Se presupune că flacăra fierbinte care se obține prin arderea acetilenei într-un curent de oxigen are la bază combustia monoxidului de carbon. Cum explicați acest lucru? Din considerente energetice se cere importanța pe care o reprezintă pentru un furnal reacția de reducere a dioxidului de carbon.

2.2.8. Dacă în cazul unei reacții endoterme se raportează suma entalpiilor substanțelor ce rezultă la suma entalpiilor substanțelor care reacționează, cum va fi valoarea acestui raport?

***2.2.9.** Prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune incandescent la 600°C se obține „gazul de sinteză". Știind că rezultă 1,4 m^3 de gaz măsurat în condiții normale de temperatură dar la presiunea de 4 atm, se cere:

a) ecuația termochimică de obținere a „gazului de sinteză";

b) cantitatea de căldură care se consumă, menționînd că pentru a obține un mol de oxid de carbon și unul de hidrogen, variația de entalpie a sistemului este $\Delta H = 131{,}225$ kJ;

c) care este deosebirea dintre „gazul de baltă" și „gazul de sinteză"?

2.2.10. La explozia unui amestec echimolecular de hidrogen și oxigen cu volumul de 28 m^3 rezultă vapori de apă și o mare cantitate de căldură. Precizîndu-se că volumul amestecului de gaze a fost determinat la 39°C și 8/7 atm și că variația de entalpie la sinteza unui mol de apă direct din elemente este $\Delta H = -241{,}604$ kJ, se cer următoarele:

a) entalpia standard de formare a apei în stare de vapori H_f^0, exprimată în calorii pe gram și în kilocalorii pe kilomol;

b) energia care se degajă la explozie;

c) volumul de gaz rămas în exces măsurat în aceleași condiții;

d) cantitatea de energie calorică ce s-ar fi degajat în ipoteza că oxigenului îi corespundea o cantitate stoechiometrică de hidrogen.

Rezolvare:

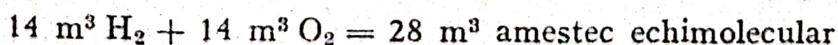
a) $$\Delta H = -241{,}604 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \frac{-241{,}604}{4{,}18} = -57{,}8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_f^0 = \frac{-57\,800}{18} \; -3\,211 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$H_f^0 = \frac{-57{,}8}{0{,}001} = -57\,800 \text{ kcal}\cdot\text{kmol}^{-1}$$

b) $$\frac{p_0\cdot V_0}{T_0} = \frac{p\cdot V}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{p\cdot V\cdot T_0}{p_0\cdot T}$$

$$V_0 = \frac{8/7\cdot 28\cdot 273}{1\cdot 312} = 28 \text{ m}^3$$ amestec echimolecular măsurat la 0°C și 1 atm.


14 m^3 H_2 + 14 m^3 O_2 = 28 m^3 amestec echimolecular



$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + 57{,}8\ \text{kcal}$$

$$14\ m^3\ H_2 = 14\,000\ \text{litri}\ H_2$$

$$22{,}4\ \text{litri}\ H_2 \text{———} 57{,}8\ \text{kcal}$$

$$14\,000\ \text{litri}\ H_2 \text{———} x$$

$$x = \frac{14\,000 \cdot 57{,}8}{22{,}4} = 36\ 125\ \text{Kcal.}$$

c) $14\ m^3 : 2 = 7\ m^3\ O_2$ în exces, măsurat la 0°C și 1 atm.

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \Rightarrow V = \frac{p_0V_0T}{pT_0}$$

$$V = \frac{1 \cdot 7 \cdot 312}{8/7 \cdot 273} = 7\ m^3\ O_2 \text{ în exces, măsurat la 39°C și 8/7 atm.}$$

d) $14\ m^3\ O_2 = 14\ 000$ litri O_2

$$11{,}2\ \text{litri}\ O_2 \text{———} 57{,}8\ \text{kcal}$$

$$14\,000\ \text{litri}\ O_2 \text{———} y$$

$$y = \frac{14\,000 \cdot 57{,}8}{11{,}2} = 7\ 225\ \text{kcal} = 30\ 200{,}5\ \text{kJ.}$$

2.2.11. Molecula unei substanțe este mai stabilă atunci cînd entalpia ei de formare este mai mare sau atunci cînd este mai mică?

Care din următorii 4 dioxizi este mai stabil cunoscînd că entalpiile lor standard de formare sînt:

$SO_{2(g)}$ $H_f^0 = -296{,}612\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

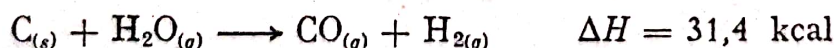
$SiO_{2(s)}$ $H_f^0 = -858{,}572\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$NO_{2(g)}$ $H_f^0 = 33{,}816\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$CO_{2(g)}$ $H_f^0 = -393{,}129\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

De ce fiecare element care intră în compoziția oxizilor amintiți are $H_f^0 = 0$? Cînd există și excepții?

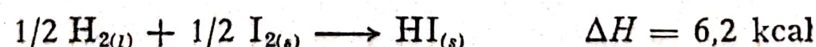
2.2.12. Care din următoarele reacții termochimice sînt adevărate (scrise corect)?



$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H = 31{,}4\ \text{kcal}$$



$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -115{,}6\ \text{kcal}$$



$$1/2\ H_{2(l)} + 1/2\ I_{2(s)} \longrightarrow HI_{(s)} \qquad \Delta H = 6{,}2\ \text{kcal}$$

***2.2.13.** Într-o bombă calorimetrică, la 25°C, se combustionează 1,84 g de toluen lichid, înregistrîndu-se o creștere a temperaturii cu 6,23°C. Cunoscînd capacitatea calorică totală a calorimetrului ca fiind egală cu $12{,}54\ \text{kJ} \cdot \text{grad}^{-1}$ și neglijînd corecțiile, se cere să se calculeze căldura de ardere molară a toluenului.

2.2.14. Prin reducerea oxidului feric cu hidrogen se obţine fier metalic şi apă sub formă de vapori. Se cere:

a) Căldura de reacţie, ştiind că $\Delta H^0_{fFe_2O_3(s)} = -829{,}73$ kJ · mol^{-1} şi

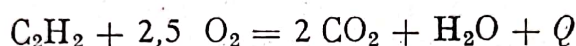
$$\Delta H^0_{fH_2O(g)} = -241{,}604 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

b) căldura molară de vaporizare a apei, cunoscînd $\Delta H^0_{fH_2O(l)} = -285{,}5776$ kJ · mol^{-1}.

2.2.15. Ştiind că puterea calorică a acetilenei este egală cu 57 955,7 kJ·m^{-3} şi că entalpia de formare standard a dioxidului de carbon este $H^0_{fCO_2(g)} = -393{,}129$ kJ·mol^{-1} iar a apei $H^0_{fH_2O(l)} = -285{,}5776$ kJ·mol^{-1}, se cere entalpia de formare standard a acetilenei.

Rezolvare:

Se scrie ecuaţia chimică de ardere a acetilenei în oxigen şi apoi bilanţul energetic corespunzător.



$$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2 = 2\ CO_2 + H_2O + Q$$

$$H_1 \qquad\qquad\qquad H_2 \qquad H_3$$

$$Q = (H_2 + H_3) - H_1 \Rightarrow H_1 = H_2 + H_3 - Q$$

Dacă 1 000 l C_2H_2 degajă 57 955,7 kJ

22,4 l C_2H_2 —— Q

$$Q = \frac{22{,}4 \cdot 57\,955{,}7}{1\,000} = 1\,298{,}2076 \text{ kJ}$$

$H_2 = 2 \cdot (-393{,}129) = -786{,}258$ kJ

$H_3 = -285{,}5776$ kJ

$Q = -1\,298{,}2076$ kJ (se pune semnul minus fiindcă reacţia este exotermă)

$H_1 = -786{,}258 - 285{,}5776 + 1\,298{,}2076$

$H_1 = -1\,071{,}835 + 1\,298{,}2076$

$H_1 = 226{,}3726$ kJ

Deci $H_1 = H^0_{fC_2H_2(g)} = 226{,}3726$ kJ·mol^{-1}

2.2.16. Să se calculeze puterea calorică a metanului, avînd la dispoziţie următoarele entalpii de formare standard:

$H^0_{fCH_4(g)} = -74{,}822$ kJ·mol^{-1}, $H^0_{fCO_2(g)} = -393{,}129$ kJ·mol^{-1} şi

$H^0_{fH_2O(g)} = -241{,}604$ kJ·mol^{-1}.

***2.2.17.** Se dă: $H^0_{fC_4H_{10}(g)} = -29{,}81$ kcal · mol^{-1}, $H^0_{fCO_2(g)} = -94{,}05$ kcal·mol^{-1}, $H^0_{fH_2O(l)} = -68{,}32$ kcal · mol^{-1}. Se cere să se calculeze puterea calorică a butanului în calorii pe mol, în kilocalorii pe metru cub şi apoi să se exprime în Sistemul Internaţional.

***2.2.18.** Prin arderea unui mol de benzen rezultă 3 264,406 kJ, iar prin arderea unui mol de naftalină cu 2 052,554 kJ mai mult. Să se calculeze căl-

dura de formare a benzenului și căldura de formare a naftalinei, precizînd că $\Delta H^0_{f CO_2(g)} = -393,129$ kJ · mol^{-1} și $\Delta H^0_{f H_2O(g)} = -285,5776$ kJ · mol^{-1}.

2.2.19. Ciclohexena în prezența platinei suferă o reacție de disproporționare și trece cantitativ într-un amestec de ciclohexan și benzen. Căldura de ardere a unui mol de ciclohexenă este 3783 kJ, a unui mol de ciclohexan 3 948 kJ și a unui mol de benzen cu 650 kJ mai puțin decît a ciclohexanului. Se cere:

a) ecuația reacției chimice;

b) să se arate că sistemul format din produsele rezultante este mai stabil decît reactantul.

2.2.20. Căldura de hidrogenare a ciclohexenei este $\Delta H_1 = -119,348$ kJ · · mol^{-1}, iar a benzenului $\Delta H_2 = -208,164$ kJ · mol^{-1}. Arătați că în realitate benzenul este mai sărac în energie decît rezultă din structura limită Kekulé.

***2.2.21.** Știind entalpia de formare standard a dioxidului de sulf $H^0_f = -296,612$ kJ · mol^{-1} și a trioxidului de sulf $H^0_f = -394,80$ kJ · mol^{-1}, care va fi variația de entalpie a sistemului la arderea în oxigen a unui mol de SO_2? Dar la arderea a 8 g de dioxid? Reprezentați schematic obținerea SO_3 pornind de la sulf, avînd în vedere legea lui Hess.

2.2.22. Utilizînd legea lui Hess să se determine energia care însoțește oxidarea NO la NO_2 cunoscînd entalpiile celor doi oxizi ca fiind $H^0_f = 90,288$ kJ · mol^{-1} pentru monoxid și $H^0_f = 33,816$ kJ · mol^{-1} pentru dioxid.

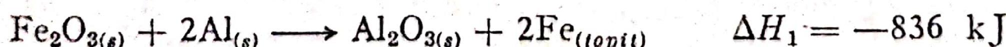
2.2.23. Să se precizeze tipul de reacții chimice ciclice pentru care este valabilă următoarea relație termodinamică:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

***2.2.24.** Care este variația de entalpie la trecerea apei oxigenate în apă obișnuită, știind că pentru $H_2O_{(l)}$, $H^0_f = -285,577$ kJ · mol^{-1} și pentru $H_2O_{2(l)}$, $H^0_f = -187,598$ kJ · mol^{-1}? Cum arată diagrama care poate fi folosită la calcularea entalpiei amintite?

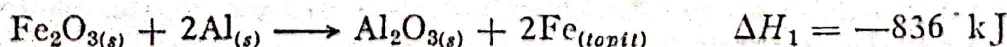
2.2.25. Să se calculeze energia care se degajă la hidrogenarea propenei, cunoscînd că entalpiile de formare standard ale propanului și propenei au următoarele valori: 20,398 kJ · mol^{-1} pentru C_3H_6 și $-103,707$ kJ · mol^{-1} pentru C_3H_8.

2.2.26. Calculați căldura ce se degajă la arderea a 108 g pulbere de aluminiu în oxigen avînd în vedere două reacții care urmează și entalpiile lor corespunzătoare:

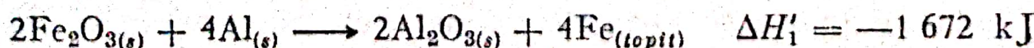

$Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(topit)}$ $\Delta H_1 = -836$ kJ

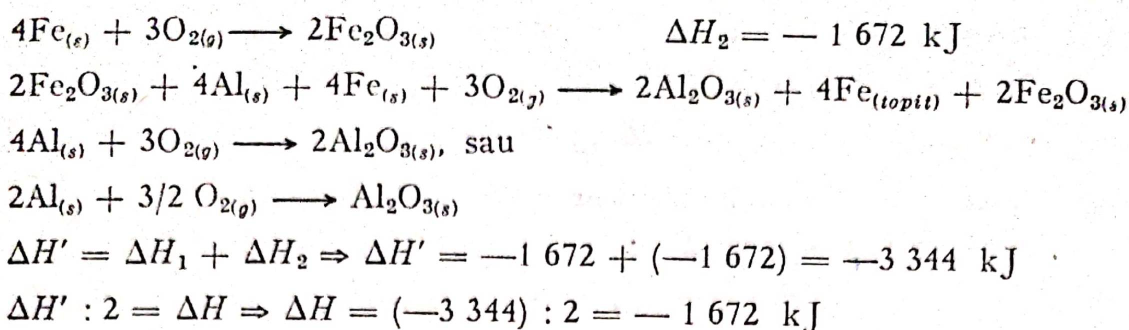

$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2\ Fe_2O_{3(s)}$ $\Delta H_2 = -1\ 672$ kJ

Rezolvare:


$Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(topit)}$ $\Delta H_1 = -836$ kJ


$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$ $\Delta H_2 = -1\ 672$ kJ


$2Fe_2O_{3(s)} + 4Al_{(s)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)} + 4Fe_{(topit)}$ $\Delta H'_1 = -1\ 672$ kJ



$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$ $\qquad \Delta H_2 = -1\,672$ kJ

$2Fe_2O_{3(s)} + 4Al_{(s)} + 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)} + 4Fe_{(topit)} + 2Fe_2O_{3(s)}$

$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$, sau

$2Al_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)}$

$\Delta H' = \Delta H_1 + \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H' = -1\,672 + (-1\,672) = -3\,344$ kJ

$\Delta H' : 2 = \Delta H \Rightarrow \Delta H = (-3\,344) : 2 = -1\,672$ kJ

Deci:



$2Al_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)}$ $\qquad \Delta H = -1\,672$ kJ/mol

Dacă $2 \cdot 27$ g Al —— ΔH

108 g Al —— ΔH_3

$$\Delta H_3 = \frac{108 \cdot \Delta H}{54} = 2 \cdot \Delta H = 2(-1\,672) = -3\,344 \text{ kJ}$$

S-a ajuns la acest rezultat, deoarece, conform legii lui Hess am înmulțit prima ecuație cu 2 și am adunat-o cu a doua.

***2.2.27.** Cunoscînd căldurile de combustie a $CO = -282{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$, a $H_2 = -285{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$ și a C_2H_5OH de $-1\,367{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$, să se determine căldura de formare a alcoolului etilic din gazul de sinteză.

2.2.28. Pornind de la elementele în stare gazoasă H_2 și O_2, sinteza directă a apei în stare lichidă corespunde unei variații de entalpie $\Delta H_1 = -$ $- 288{,}42\ kJ \cdot mol^{-1}$, iar sub formă de vapori, $\Delta H_2 = -59{,}3\ kcal \cdot mol^{-1}$. Să se calculeze entalpia de vaporizare a apei. Dar de condensare a vaporilor de apă?

***2.2.29.** Entalpiile de formare în condiții standard ale $C_6H_{14(l)}$, $CO_{2(g)}$ și $H_2O_{(l)}$ sînt: $-47{,}52\ kcal \cdot mol^{-1}$, $-94{,}05\ kcal \cdot mol^{-1}$ și $-68{,}32\ kcal \cdot mol^{-1}$. Să se calculeze căldura de combustie a hexanului la presiune constantă și apoi la volum constant. După aceea, să se exprime rezultatele finale în kJ.

2.2.30. 250 ml soluție NaOH 2 *m* reacționează cu HCl sau HNO_3 și se determină calorimetric o căldură degajată de 28,63 kJ.

250 ml soluție HCl preparată prin introducerea a 42 ml soluție 37% HCl ($\rho = 1{,}19\ g/cm^3$) într-un balon cotat de 500 ml, reacționînd cu KOH degajă 14,51 kJ. Determinați căldura de neutralizare și explicați rezultatele obținute în cele două cazuri.

Rezolvare:

$M_{NaOH} = 40\ g \cdot mol^{-1}$

1 000 cm^3 sol. conțin $2 \cdot 40$ g NaOH

250 cm^3 sol. ———— x

$$x = \frac{250 \cdot 2 \cdot 40}{1\,000} = 20 \text{ g NaOH}$$

$E_{NaOH} = 40$

20 g NaOH degajă 28,63 kJ

40 g NaOH —— $y = 57,26$ kJ

Deci, $Q_1 = -57,26$ kJ/echivalent-gram de NaOH.

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V$$

$m = 42$ cm$^3 \cdot 1,19$ g/cm$^3 = 49,98$ g ≈ 50 g soluție

100 g soluție conțin 37 g HCl

50 g soluție —— $z = 18,5$ g HCl

500 cm^3 sol. conțin 18,5 g HCl

250 cm^3 sol. —— $q = 9,25$ g HCl

$E_{HCl} = 36,5$

9,25 g HCl degajă 14,51 kJ

36,5 g HCl —— $w \approx 57,26$ kJ

Deci, $Q_2 = -57,26$ kJ/echivalent-gram de HCl. Valorile celor două călduri de neutralizare sînt identice, deoarece neutralizarea înseamnă de fapt $H^+_{(aq)} + HO^- \longrightarrow H_2O$.

2.2.31. 10 g soluție H_2SO_4 98% se dizolvă în apă formînd o soluție de concentrație 4,9% ($c = 4,18$ J·g^{-1}·grd^{-1}). Să se determine creșterea temperaturii dacă $\Delta H = -76,58$ kJ·mol^{-1} și căldura degajată la neutralizarea soluției cu hidroxid de sodiu.

2.2.32. 4 g NaOH se dizolvă în apă la 20°C și formează o soluție cu concentrația procentuală de 4% și $c = 4,18$ J·g^{-1}·grad^{-1}. Ce temperatură va avea soluția obținută dacă $\Delta H_{dizolvare} = -41,3$ kJ·mol^{-1}? Determinați căldura standard de formare a ionului $HO^-_{(aq)}$, dacă se cunoaște că $\Delta H^0_{f H^+_{(aq)}} = 0$ și $\Delta H^0_{f H_2O} = -285,84$ kJ·mol^{-1}.

***2.2.33.** Pentru Fe_2O_3, Al_2O_3, $H_2O_{(g)}$ și $H_2O_{(l)}$ se dau următoarele valori ale căldurilor de formare: 241,6 kJ·mol^{-1}, 285,5 kJ·mol^{-1}, 836 kJ·mol^{-1}, 1 672 kJ·mol^{-1}. În funcție de stabilitatea substanțelor, să se precizeze ce căldură de formare corespunde fiecărei substanțe menționate anterior și apoi să se determine:

a) cantitatea de căldură degajată în reacția termitului, dacă se folosesc 27 g Al;

b) cantitatea de $Ca(OH)_2$ ce trebuie neutralizată, pentru a se obține aceeași cantitate de căldură ca în reacția termitului;

c) cantitatea de apă ce poate fi vaporizată cu căldura rezultată dintr-una din cele două reacții.

2.2.34. Avem la dispoziție o cantitate de 171 g de zahăr, care se împarte în două părți egale. Cu jumătate din cantitatea de zahăr se prepară o soluție

decimolală iar cu cealaltă jumătate o soluție centimolală. La ce temperaturi vor îngheța fiecare din cele două soluții? (Se dă constanta crioscopică a apei $K_c = 1{,}86°$). $\Delta T = K_c \frac{m}{M}$; m = masa de substanță dizolvată în 1 000 ml solvent.

***2.2.35.** Se dizolvă 68,4 g zahăr în 200 g de solvent și se obține o soluție. Într-o cantitate dublă din același solvent se dizolvă 24 g de substanță A și se obține o a doua soluție. Ambele soluții fierb la aceeași temperatură. Care este masa moleculară a substanței A?

2.2.36. S-a calculat că la smulgerea celor 4 atomi de hidrogen din molecula de metan se consumă 1 655,28 kJ pentru fiecare mol de hidrocarbură.

a) Care este energia de legătură C—H?

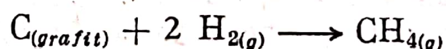
b) Precizînd că disocierea se desfășoară în 4 trepte, ce credeți, variațiile de entalpie diferă de la o treaptă la alta?

2.2.37. Să se calculeze energia de legătură C—C, C=C și C≡C, știind că energiile de disociere ale tuturor legăturilor din moleculele de C_2H_6, C_2H_4 și C_2H_2 sînt în ordine următoarele:

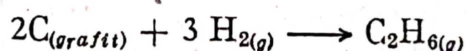
$\Delta H_1 = 2\,817{,}32$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H_2 = 2\,261{,}38$ kJ·mol^{-1} și $\Delta H_3 = 1\,638{,}56$ kJ·mol^{-1}. Comparați între ele valorile obținute și trageți concluziile cuvenite despre tăria legăturilor respective.
(Se dă $\epsilon_{C-H} = 413{,}82$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{H-H} = 430{,}54$ kJ·mol^{-1}.)

***2.2.38.** Determinați prin calcul variația de entalpie la hidrogenarea etenei, cunoscînd următoarele valori ale energiilor de legătură: $\epsilon_{C-C} = 334{,}4$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{C=C} = 606{,}1$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{C-H} = 413{,}82$ kJ·mol^{-1} și $\epsilon_{H-H} = 430{,}54$ kJ·mol^{-1}. Comparați valoarea calculată de dumneavoastră cu cea găsită experimental, $\Delta H = -136{,}68$ kJ·mol^{-1} și justificați diferența.

2.2.39. Din carbon și hidrogen în condiții speciale se poate obține metan și etan conform reacțiilor:



$$C_{(grafit)} + 2\,H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$



$$2C_{(grafit)} + 3\,H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$$

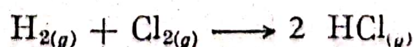
Găsiți variațiile aproximative de entalpie pentru cele două reacții făcînd bilanțul energiilor de legătură.

[$\epsilon_{C-C(grafit)} = 717{,}706$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{C-H} = 413{,}82$ kJ·mol^{-1},

$\epsilon_{H-H} = 430{,}54$ kJ·mol^{-1} și $\epsilon_{C-C} = 334{,}4$ kJ·mol^{-1}.]

***2.2.40.** Demonstrați prin calcule termochimice că sinteza directă a acidului clorhidric din elemente este exotermă. ($\epsilon_{H-H} = 430{,}54$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{Cl-Cl} = 238{,}26$ kJ·mol^{-1}, $\epsilon_{H-Cl} = 430{,}54$ kJ·mol^{-1}.)

2.2.41. Din reacția a 6 g hidrogen cu o cantitate stoechiometrică de clor, s-a obținut acid clorhidric:



$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)}$$

Se cere:

a) energia consumată la ruperea legăturilor din toate moleculele celor două elemente reactante;

b) energia care se eliberează la formarea legăturilor din moleculele de HCl;

c) surplusul de energie care se degajă și semnificația ei termochimică. ($\epsilon_{H-H} = 430{,}54$ kJ · mol^{-1}, $\epsilon_{Cl-Cl} = 238{,}26$ kJ · mol^{-1}, $\epsilon_{H-Cl} = 430{,}54$ kJ · mol^{-1}).

Rezolvare:



$$3\ H{-}H + 3\ Cl{-}Cl \longrightarrow 6\ H{-}Cl$$

a) Energia consumată la ruperea tuturor legăturilor se obține adunînd energia consumată la ruperea legăturilor din 3 moli de hidrogen cu energia consumată la ruperea legăturilor din 3 moli de clor.

$$E_1 = 3\ \epsilon_{H-H} + 3\ \epsilon_{Cl-Cl}$$

$$E_1 = 3 \cdot 430{,}54 + 3 \cdot 238{,}26$$

$$E_1 = 1\,291{,}62 + 714{,}78 = 2\,006{,}40 \text{ kJ consumați.}$$

b) Se are în vedere că rezultă 6 moli de acid clorhidric.

$$E_2 = 6\ \epsilon_{H-Cl}$$

$$E_2 = 6 \cdot 430{,}54$$

$$E_2 = 2\,583{,}24 \text{ kJ degajați.}$$

c) Surplusul de energie reprezintă tocmai variația de entalpie a sistemului:

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

$$\Delta H = 2\,006{,}40 - 2\,583{,}24$$

$\Delta H = -576{,}84$ kJ surplus și reprezintă variația de entalpie a sistemului la obținerea a 6 moli de HCl prin sinteză directă.

2.2.42. Energia de legătură pentru C—C este 81 kcal·mol^{-1}, pentru C=C este 146,5 kcal·mol^{-1} și 98,5 kcal·mol^{-1} pentru C—H. Căldura de formare a benzenului determinată experimental are valoarea 1 310,4 kcal·mol^{-1}. Să se calculeze energia de conjugare a moleculei de benzen, exprimînd rezultatul în kcal·mol^{-1} și apoi în kJ·mol^{-1}.

2.3. ENTROPIA

2.3.1. De ce s-a crezut vreme îndelungată că reacțiile spontane sînt cele exoterme? Care sînt factorii primordiali după care putem să apreciem o reacție ca fiind spontană sau nu?

***2.3.2.** Dizolvarea în apă a 1,71 kg de zahăr face ca sistemul să absoarbă 27,588 kJ. Cît de mare este variația de entalpie la dizolvarea unui singur mol?

2.3.3. Care din următoarele 3 mărimi fizice nu pot fi măsurate direct: — energia internă, entalpia sau entropia?

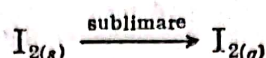
Cum se realizează experimental acest lucru?

2.3.4. Determinați constanta lui Boltzmann din relația $R = kN$, știind că $R = 8{,}315 \cdot 10^3$ J · kmol^{-1} · K^{-1}. Constanta k este raportată la o singură moleculă sau la un mol?

2.3.5. De ce la 0 K entropia cristalelor perfecte este egală cu zero? Ce legătură există între entropia unei substanţe şi proprietăţile ei fizice?

2.3.6. Sublimarea unei cantităţi de iod solid a condus la obţinerea unui volum de 11 200 cm³ iod gazos, volum evaluat teoretic la 39°C şi 4/7 atm, ce corespunde unei creşteri a entropiei de 35,948 $J \cdot grad^{-1}$. Cu cît creşte entropia unui mol de iod la sublimare?

Rezolvare:



Ar trebui să aducem volumul iodului în condiţii normale de temperatură şi presiune. Teoretic, acest lucru este posibil, însă practic, la 0°C şi 1 atm, iodul se găseşte sub formă de cristale şi nu de gaz. Avem în vedere legea lui A v o g a d r o, care spune că volume egale din gaze diferite, luate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin acelaşi număr de molecule. Să presupunem că tot la 39°C şi 4/7 atm există 11 200 cm³ de hidrogen şi conform legii lui A v o g a d r o va conţine acelaşi număr de molecule ca şi 11 200 cm³ iod gazos aflat în aceleaşi condiţii.

În continuare vom aduce volumul hidrogenului în condiţii normale cu ajutorul ecuaţiei generale:

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T} \Rightarrow p_0V_0T = pVT_0 \Rightarrow V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}.$$

$$V_0 = \frac{4/7 \cdot 11\,200 \cdot 273}{1 \cdot 312} = 5600 \text{ cm}^3 = 5{,}6 \text{ l } H_2,$$

măsurat în condiţii normale de temperatură şi presiune. Acest volum de hidrogen conţine acelaşi număr de molecule ca şi 11 200 cm³ iod gazos, volum evaluat în condiţiile specificate în enunţ. (Chiar dacă volumul s-a micşorat numărul moleculelor rămîne acelaşi.)

$$22{,}4 \text{ l } H_2 \text{ —— } 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ molecule}$$

$$5{,}6 \text{ l } H_2 \text{ —— } x$$

$x \approx 1{,}5 \cdot 10^{23}$ molecule. Deci, volumul iodului gazos conţine aproximativ $1{,}5 \cdot 10^{23}$ molecule şi practic reprezintă 1/4 moli.

$$0{,}25 \text{ mol —— } 35{,}948 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}$$

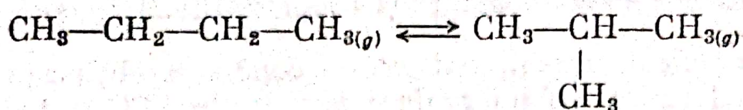
$$1 \text{ mol —— } y$$

$$y = 143{,}792 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

2.3.7. Prin hidratarea a 0,5 moli sulfat de cupru anhidru rezultă 124,75 g pentahidrat, iar entropia creşte de la 56,639 $J \cdot grad^{-1}$ la 152,57 $J \cdot grad^{-1}$. Care sînt entropiile celor două substanţe exprimate în calorii pe mol · grad?

2.3.8. Într-o reacţie de izomerizare a butanului cu randamentul de 50% se înregistrează o variaţie a entropiei $\Delta S^\circ_1 = -154{,}66$ $J \cdot grad^{-1}$. Ştiind că variaţia de entropie la izomerizarea stoechiometrică a unui singur mol este $\Delta S^\circ_2 = -15{,}466$ $J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}$, se cere cantitatea în grame de *n*-butan utilizată în reacţie.

Rezolvare:



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_{3(g)} \rightleftharpoons CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_{3(g)}$$

ΔS_2^0 pentru 1 mol

ΔS_1^0 —— n'

$$n' = \frac{\Delta S_1^0}{\Delta S_2^0} \Rightarrow n' = \frac{-154,66}{-15,466} = 10 \text{ moli de izobutan}$$

La un randament de 100% cei 10 moli de izobutan ar rezulta din 10 moli de *n*-butan. Dar randamentul este de 50%:

$$n = \frac{100}{50} \cdot 10 = 20 \text{ moli de } n\text{-butan}$$

$M_{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$20 \cdot 58 \text{ g} = 1160 \text{ g de } CH_3—CH_2—CH_2—CH_3.$

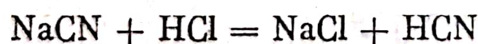
***2.3.9.** Substanţele reactante dintr-o reacţie chimică sînt două lichide, iar produşii de reacţie îi constituie patru moli de gaz şi un solid. Care este valoarea aproximativă a variaţiei de entropie în această reacţie?

2.3.10. Prin descompunerea unui gaz în alte două gaze se înregistrează variaţia de entropie $\Delta S° \approx 50$ cal. grad^{-1}. Să se determine variaţia numărului de moli.

***2.3.11.** Reacţiei de sinteză a apei îi corespunde o variaţie de entropie $\Delta S° = -44,308 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Ştiind că la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm, entropia standard a apei este $S^0_{H_2O_{(g)}} = 188,518 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ şi că în aceleaşi condiţii, entropia standard a oxigenului este mai mare cu 74,404 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ decît entropia standard a hidrogenului, se cer entropiile celor două elemente.

2.3.12. Se tratează cu HCl o cantitate necunoscută de NaCN şi rezultă un alt acid care cîntăreşte mai puţin cu 22 de grame decît cianura consumată. Pentru a vaporiza la temperatura de 25°C jumătate din cantitatea de acid rezultat se consumă o căldură latentă egală cu 13,94 kJ. Care este variaţia entropiei ce se înregistrează pentru a evapora întreaga cantitate de acid?

Rezolvare:



$$NaCN + HCl = NaCl + HCN$$

$M_{NaCN} = 49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{HCN} = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Notăm cu x = cantitatea de NaCN exprimată în grame.

Din 49 g NaCN rezultă 27 g HCN

x g NaCN —— $(x-22)$ g HCN

$27\ x = 49\ (x-22) \Rightarrow 27\ x - 49\ x = -1078$

$$-22x = -1\,078/-1 \Rightarrow 22x = 1078 \Rightarrow x = \frac{1\,078}{22} = 49 \text{ g HCN}$$

$$\Delta S = \frac{L}{T}$$

L = căldura latentă de vaporizare,

T = temperatura absolută.

$L = 2 \cdot 13{,}94 = 27{,}88 \ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 27880 \, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T = 273 + 25 = 298$ K

Înlocuind în formula anterioară se obține:

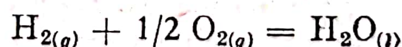
$$\Delta S = \frac{27\,880}{298} \approx 93{,}55 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$$

2.3.13. La sinteza acidului clorhidric din clor și hidrogen s-a calculat entropia de reacție ca fiind 2,4 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{grad}^{-1}$. Cît de mare este variația entropiei exprimată în $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ atunci cînd rezultă din reacție 73 g HCl? Dar atunci cînd rezultă $12{,}04 \cdot 10^{23}$ molecule?

***2.3.14.** Două gaze diferite reacționează în raport echimolecular fără variație de volum și rezultă 2 moli de produs care este tot un gaz. Notînd entropiile standard ale reactanților cu m respectiv cu n iar entropia standard a substanței rezultante cu p se cere să se calculeze variația de entropie a reacției despre care s-a discutat anterior la modul general.

2.4. ENTALPIA LIBERĂ

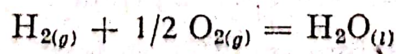
2.4.1. Se dă reacția:



$$H_{2(g)} + 1/2\, O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$$

Să se calculeze energia de organizare a particulelor în condiții standard știind că $S^0_{H_2(g)} = 130{,}416 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S^0_{O_2(g)} = 204{,}820 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și $S^0_{H_2O(l)} = 69{,}8896 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$.

Rezolvare:



$$H_{2(g)} + 1/2\, O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$T\ \Delta S^\circ$ = energia de organizare în condiții standard,

$$\Delta S^\circ = S^0_{H_2O(l)} - S^0_{H_2(g)} - 1/2\, S^0_{O_2(g)}$$

$$\Delta S^\circ = 69{,}8896 - 130{,}416 - 204{,}820/2 = -162{,}9364\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}} \approx$$

$$\approx -0{,}163\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}.$$

$$T\,\Delta S^\circ = 298\ (-0{,}163) = -48{,}574\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}.$$

***2.4.2.** Să se determine entalpia liberă standard de formare a hidrogenului sulfurat din hidrogen și sulf avînd la dispoziție următoarele date: $S^0_{H_2(g)} = 130{,}416\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}$, $S^0_{S(s)} = 31{,}8934\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}$, $S^0_{H_2S(g)} = 205{,}5724\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}$ și $H^0_{fH_2S(g)} = -20{,}1476\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

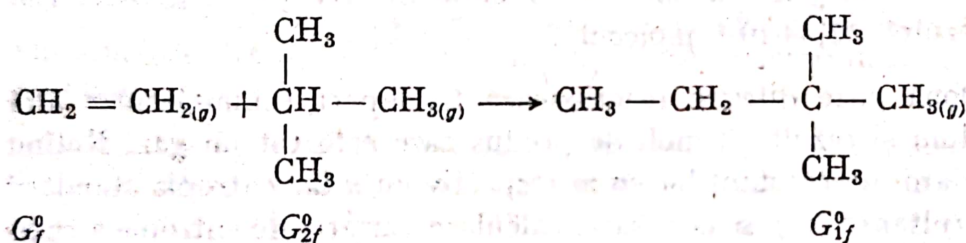
***2.4.3.** La obținerea unui mol de SO_2 prin arderea sulfului în oxigen se înregistrează o variație de entropie $\Delta S = 0{,}01116\ \mathrm{kJ. \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}}$ și se consumă o energie de organizare egală cu 3 325,8589 J. Se cere:

a) temperatura la care a avut loc reacția;

b) entalpia liberă de formare a dioxidului de sulf. ($H^0_{fSO_2(g)} = -296{,}571\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$).

2.4.4. Din etenă și izobutan se obține 2,2-dimetilbutan. Variația de entalpie liberă a reacției este $\Delta G^\circ = -56{,}8062\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$. Entalpia liberă standard a etenei este $\Delta G^0_f = 68{,}0504\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, iar a izobutanului este mai mică de 230/499 ori decît a produsului de reacție. Care sînt entalpiile libere de formare standard ale ultimilor doi compuși?

Rezolvare:



$$\begin{cases} \Delta G^\circ = G^0_{1f} - G^0_f - G^0_{2f} \\ \Delta G^0_{2f} = \dfrac{G^0_{1f}}{\dfrac{230}{499}}, \quad \text{sau} \end{cases}$$

$$\begin{cases} -56{,}8062 = G^0_{1f} - 68{,}0504 - G^0_{2f} \\ G^0_{2f} = \dfrac{G^0_{1f}}{\dfrac{230}{499}}. \end{cases}$$

Rezolvarea acestui sistem conduce la:

$$G^0_{1f} = -9{,}614\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$G^0_{2f} = -20{,}8582\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

2.4.5. Entalpia liberă de formare ΔG°, se leagă de entalpia de formare ΔH°, de entropia ΔS° și de constanta de echilibru k, prin următoarele două relații:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

Să se arate că pentru două temperaturi diferite T_1 şi T_2 există relaţia:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Rezolvare:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

Se poate scrie $\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ = -RT \ln k$, apoi se împarte totul prin RT şi după aceea se particularizează formula obţinută pentru două cazuri arbitrare corespunzătoare temperaturilor T_1 şi T_2.

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T\,\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{RT \ln k}{RT} \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} = -\ln k, \text{ sau}$$

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

$$\ln k_1 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1}.$$

$$\ln k_2 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1} - \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

***2.4.6.** Într-un calorimetru se efectuează reacţia dintre 6,53 g Zn şi sulfat de cupru şi se determină în acest caz o căldură degajată de 5,57 kcal. Dacă în acelaşi calorimetru se introduce o pilă Daniel şi-n circuitul exterior se leagă un motor electric funcţionînd în condiţii reversibile, se măsoară în calorimetru o căldură degajată de 490 calorii. Să se determine în acest caz:

a) entalpia liberă şi semnificaţia acesteia;

b) forţa electromotoare standard (f.e.m.) a pilei Daniel.

2.4.7. O reacţie este spontană, deci termodinamic posibilă dacă $\Delta G^\circ < 0$.

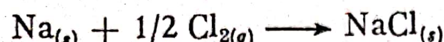
a) Cum trebuie să fie variaţia de entalpie şi de entropie ca să se respecte inegalitatea menţionată? De unde deduceţi acest lucru?

b) Amoniacul se obţine industrial prin sinteză directă la 400°C şi $\Delta G^\circ = +23{,}826\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. De ce este posibil?

2.4.8. Demonstraţi cu ajutorul următoarelor date că reacţia sodiului metalic cu clorul gazos este spontană de la stînga la dreapta: $\Delta H^\circ_{f\,NaCl(s)} = -410{,}894\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ_{Na(s)} = 50{,}996\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, $S^\circ_{Cl_2(g)} = -222{,}7522\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$,

$$S^\circ_{NaCl(s)} = 72{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}.$$

Rezolvare:



$$Na_{(s)} + 1/2\ Cl_{2(g)} \longrightarrow NaCl_{(s)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\ \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^0_{NaCl(s)} - S^0_{Na(s)} - 1/2\ S^0_{Cl_2(g)}$$

$$\Delta S^\circ = 72{,}314 - 50{,}996 - 222{,}7522/2 = -90{,}0581\ \ J\cdot mol^{-1}\cdot grad^{-1} \approx$$

$$\approx -0{,}09\ \ kJ\cdot mol^{-1}\cdot grad^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -410{,}894 - (298)(-0{,}04) = -410{,}894 + 26{,}82 =$$

$$= -384{,}074\ \ kJ\cdot mol^{-1}$$

2.4.9. *a)* De ce se spune că energia internă E, entalpia H, entropia S şi entalpia liberă G sînt proprietăţi extensive ale substanţelor?

b) Cine are entropia mai mare, cuarţul sau sticla de cuarţ?

c) Cum variază entropia unui mol de apă la trecerea din starea solidă în starea lichidă şi apoi sub formă de vapori? Corelaţi variaţia de entropie cu factorul determinant al stării de agregare.

***2.4.10.** Funcţia termodinamică cunoscută sub denumirea de entalpie se defineşte matematic cu ajutorul următoarei formule:

$H = E + p\cdot V$. Să se arate că $\Delta H = \Delta E + p\cdot\Delta V$ şi că $\Delta H = \Delta E + RT\ \Delta n$.

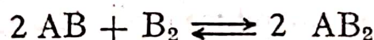
2.4.11. Care din următoarele afirmaţii sînt adevărate:

a) procesele spontane conduc sistemul spre o stare de echilibru;

b) la echilibru variaţia de entropie este nulă;

c) starea de echilibru corespunde unei valori minime a entalpiei libere.

2.4.12. O substanţă de forma AB reacţionează cu elementul B conform ecuaţiei generale:



$$2\ AB + B_2 \rightleftharpoons 2\ \ AB_2$$

Ce anticipaţii pot fi făcute în legătură cu:

a) valenţa elementului A;

b) starea de agregare a lui B;

c) variaţia de entalpie liberă cînd viteza reacţiei de la stînga la dreapta este egală cu viteza reacţiei inverse.

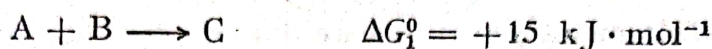
***2.4.13.** Reacţionează două substanţe şi rezultă altele două conform schemei:



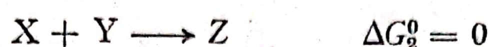
$$M + N \longrightarrow P + Q$$

Dacă din întîmplare această reacţie admite ambele soluţii ale ecuaţiei $x^2 - 10\,000 = 0$ ca valori numerice pentru variaţia de entalpie liberă exprimată în $kJ\cdot mol^{-1}$, ce se poate spune despre reacţia menţionată şi cum trebuie scrisă ea corect?

2.4.14. Care din următoarele trei reacţii se desfăşoară spontan şi care se află în stare de echilibru:



$$A + B \longrightarrow C \qquad \Delta G_1^0 = +15\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$X + Y \longrightarrow Z \qquad \Delta G_2^0 = 0$$



$$E + F \longrightarrow G \qquad \Delta G_3^0 = -19\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.5. ENERGIA CHIMICĂ ŞI PROCESELE BIOLOGICE

2.5.1. Dacă se ard x grame de glucoză se obţine o cantitate de căldură a cărei valoare numerică exprimată în kJ este de 15,63 ori mai mare decît valoarea lui x.

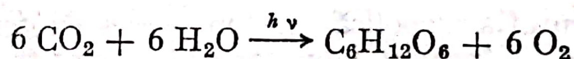
1) Se cere căldura care se degajă: *a)* prin arderea unui singur mol de glucoză; *b)* prin arderea a 0,036 kg.

2) De unde provine energia stocată în moleculele de glucoză?

2.5.2. Care este cantitatea maximă de glucoză ce poate fi sintetizată în procesul de fotosinteză din 5 moli de CO_2?

2.5.3. O plantă verde prepară x g $C_6H_{12}O_6$. Să se identifice x ştiind că este cu 42000 mg mai mic decît cantitatea masică de dioxid necesar.

Rezolvare:



$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{CO_2} = 44\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dacă 180 g $C_6H_{12}O_6$ rezultă din $6 \cdot 44$ g CO_2

x g $C_6H_{12}O_6$ —— A

$$A = \frac{6 \cdot 44 \cdot x}{180} = \frac{22\ x}{15}\ \text{g}\ CO_2$$

Formăm ecuaţia:

$$x = \frac{22\ x}{15} - 42$$

Soluţia este $x = 90$ g $C_6H_{12}O_6$.

***2.5.4.** Raportul masic dintre dioxidul şi oxigenul implicat în reacţia de sinteză a unui glucid în prezenţa luminii, are valoarea 1,375. Se cere volumul de aer care incorporează oxigenul cu precizarea că el cîntăreşte mai puţin cu 60 de grame decît dioxidul consumat. (Oxigenul în aer, 1/5 în volume.)

2.5.5. Clorofila A, clorofila B şi hemina corespund în ordinea enumerării următoarelor formule brute: $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ şi $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Se cere:

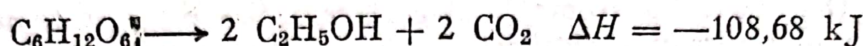
a) culoarea acestor pigmenţi, unde-i întîlnim şi rolul pe care-l îndeplinesc;

b) la început fără calcule şi apoi să se verifice cu ajutorul calculelor cu cît este mai greu un mol de clorofilă *B* decît molul de clorofilă *A*;

c) procentul de metal pentru fiecare din cele trei substanţe.

***2.5.6.** Prin arderea completă a 90 g $C_6H_{12}O_6$ se eliberează 1 433,74 kJ. Să se calculeze energia necesară în procesul de asimilaţie clorofiliană pentru a fixa din aer 20 g CO_2.

2.5.7. Să se calculeze căldura care se degajă la fermentaţia completă a 200 kg de must dulce cu concentraţia procentuală de 45% glucoză, ştiind că:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 \quad \Delta H = -108,68\ kJ$$

2.5.8. Cîte grame de acid lactic se obţin dintr-o cantitate de 72 g glucoză, care fermentează pe jumătate?

***2.5.9.** Prin arderea completă a unui singur mol de glucoză într-o bombă calorimetrică se înregistrează o variaţie de entalpie $\Delta H = -2\,817,32$ kJ. Ştiind că variaţia de entalpie liberă care însoţeşte reacţia este $\Delta G = -2\,867,48$ kJ, se cere energia de organizare a particulelor.

2.5.10. Ce substanţă se formează în muşchi după un efort fizic brusc cu cantităţi insuficiente de oxigen? Care este reacţia şi cum se degradează produsul respectiv în condiţii aerobe?

2.5.11. Fermentaţia alcoolică este un proces exoterm care se desfăşoară în mai multe etape. La început monozaharidele sînt transformate în esteri ai acidului ortofosforic cu ajutorul ATP-ului, care îndeplineşte funcţia de coenzimă. Se cere:

a) schema simplificată a reacţiei de transformare a *D*-fructofuranozei în diester 1,6;

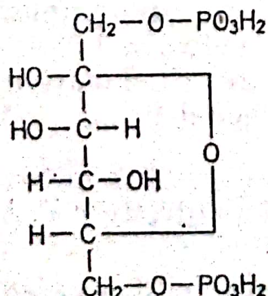
b) conţinutul procentual în fosfor al diesterului şi numărul resturilor fosforice din 34 g de diester;

c) care din cei doi acizi ATP şi ADP au un conţinut energetic mai mare şi de ce?

Rezolvare:

a) *D*-glucoză + 2 ATP $\longrightarrow$ 1,6-difosfat de fructofuranoză + 2 ADP;

b) Formula structurală a 1,6-difosfatului de fructofuranoză este următoarea:



Formula brută: $C_6H_{14}O_{12}P_2$

$M_{C_6H_{14}O_{12}P_2} = 340\ g \cdot mol^{-1}$

Dacă 340 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ conţin 62 g P

100 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ —— x

$$x = \frac{100 \cdot 62}{340} \approx 18{,}23 \text{ g P (Deci } 18{,}23\% \text{ P).}$$

Dacă 340 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ conţin $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molecule

34 g $C_6H_{14}O_{12}P_2$ —— y

$$y = \frac{34 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{340} = 6{,}02 \cdot 10^{22} \text{ molecule.}$$

Deoarece o singură moleculă conţine 2 resturi fosforice înseamnă că 34 g de diester vor conţine $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{22} = 12{,}04 \cdot 10^{22}$ resturi.

c) Are un conţinut energetic mai mare ATP-ul deoarece conţine 3 grupe fosfat spre deosebire de ADP care conţine numai două.

***2.5.12.** În mod curent reacţia cunoscută sub denumirea de *fosforilare* este o reacţie ce se desfăşoară cu eliminare de apă şi are loc cu absorbţie de energie fiind catalizată de enzime. Energia absorbită este stocată în legăturile fosfat şi apoi poate fi eliberată prin hidroliză. Dacă molecula unui compus posedă o legătură fosfat „bogată" în energie şi alta „săracă", ambele totalizînd pentru doi moli de substanţă suma de 102 kJ iar produsul egal cu cifra 2312, se cere:

a) conţinutul energetic aproximativ pentru fiecare din cele două tipuri de legături fosfat, care să rezulte din calcule folosind informaţiile date;

b) relaţia aproximativă dintre cele două valori ale conţinutului energetic.

2.5.13. Aproximativ 45% din energia care se eliberează prin oxidarea glucozei este stocată în ATP, iar restul se pierde sub formă de căldură. Cîtă energie acumulează ATP-ul dacă se pierd 5500 de kJ?

2.5.14. Transformarea glicogenului în acid (+) lactic este un proces exoterm care furnizează energia necesară producerii travaliului muscular. Precizîndu-se că reacţia poate să aibă loc şi invers se pune întrebarea dacă această reacţie inversă este tot exotermă? Să se scrie apoi cum poate fi transformat acidul piruvic în acid lactic şi după aceea să se compare conţinutul procentual în oxigen al celor doi acizi anticipînd relaţia numai din calculul maselor moleculare.

3. ECHILIBRUL CHIMIC

3.1. LEGEA ACŢIUNII MASELOR

Breviar.

Pentru reacţia $aA + bB \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} cC + dD$ la echilibru, atunci cînd $v_1 = v_2$.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}; \ \Delta n = c + d - (a + b).$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}.$$

3.1.1. Se consideră reacţia $A + B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} C$ (toate substanţele sînt gazoase). Volumul *vasului* în care are loc reacţia se reduce la jumătate.

În ce sens se deplasează echilibrul? (Explicaţie cinetică). Prezentaţi expresia constantei de echilibru K_c precum şi unităţile ei de măsură.

Rezolvare: $v_1 = k_1[A][B]$; $v_2 = k_2[C]$. În cazul reducerii volumului vasului, presiunile parţiale se dublează. Considerînd că unităţile de măsură ale concentraţiilor sînt $mol \cdot l^{-1}$, $v_1' = k_1[2A][2B]$; $v_2' = k_2[2C]$:

$v_1' = 4\,v_1$; $v_2' = 2v_2$. Viteza în sens direct creşte de 4 ori, iar în sens invers numai de 2 ori. Echilibrul reacţiei se deplasează spre dreapta.

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]} \quad \frac{mol \cdot l^{-1}}{mol \cdot l^{-1} \cdot mol \cdot l^{-1}}; \ \langle K_c \rangle = l \cdot mol^{-1}.$$

3.1.2. Pentru reacţia $A + B \rightleftarrows C$ s-a găsit $K_c = 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1}$. Care este relaţia între A, B şi C? Care credeţi că este mai mare, energia de activare în sens direct sau în sens invers?

3.1.3. Determinaţi concentraţia substanţei C în reacţia: $A + B \rightleftarrows C + D$, cunoscînd concentraţiile la echilibru $[A] = 5\ mol \cdot l^{-1}$, $[B] = 8\ mol \cdot l^{-1}$; $[C] = [D]$ şi $K_c = 4 \cdot 10^{-1}$.

Rezolvare:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}; \quad 4 \cdot 10^{-1} = \frac{[X]^2}{5 \cdot 8}$$

$$[X] = [C] = [D] = 4\ mol \cdot l^{-1}$$

3.1.4. Într-o reacţie de echilibru de tipul $A + B \rightleftarrows 2\,C$, concentraţiile de echilibru sînt $[A] = [C] = 1\ mol \cdot l^{-1}$, iar $[B] = 0{,}75\ mol \cdot l^{-1}$. Să se determine concentraţiile iniţiale ale reactanţilor şi valoarea constantei K_c.

Rezolvare:

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	2C	
Inițial (mol·l⁻¹)	0,5+1		0,5+0,75		0	
Consumat (mol·l⁻¹)	0,5		0,5		0	
Echilibru (mol·l⁻¹)	1		0,75		1	$K_c = \frac{(1)^2}{(1)\cdot(0,75)} = 1,33$

$\langle K_c \rangle$ adimensional; $\Delta n = 0$.

3.1.5. Să se determine valoarea constantei de echilibru K_c și unitățile ei de măsură pentru reacția $A + B \rightleftharpoons 2\ C$, dacă se cunosc concentrațiile la echilibru $[A] = [B] = 2$ mol·l⁻¹, iar randamentul de transformare este 25%.

Rezolvare:

x = conc. inițială $[A] = [B]$; $x - \frac{25x}{100} = 2$;

$x = 2,66$ mol·l⁻¹.

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	2C	
I(mol·l⁻¹)	2,66		2,66		0	
C(mol·l⁻¹)	2,66—2		2,66—2		0	
E(mol·l⁻¹)	2		2		2·0,66	$K_c = \frac{(1,32)^2}{2\cdot 2} \approx 0,44.$

3.1.6. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons 2C + D$, s-a lucrat cu un amestec de A și B în raport molar 1 : 2. Să se determine expresia constantei de echilibru.

3.1.7. Pentru reacția de echilibru de obținere a $COCl_2$ s-a lucrat cu 2 mol·l⁻¹ de CO, respectiv Cl_2. Știind că la echilibru s-au obținut 0,4 mol·l⁻¹ $COCl_2$ să se determine procentul de CO transformat și valoarea constantei de echilibru.

3.1.8. Pentru reacția $A \rightleftharpoons 3\ B + C$ s-au luat în lucru 2 mol·l⁻¹ substanță A. Știind că la echilibru s-au găsit 0,5 moli·l⁻¹ substanță A, să se determine valoarea constantei K_c.

3.1.9. Se introduc 0,5 mol HI într-un recipient cu volumul de 2 l. Știind că reacția de descompunere a HI decurge conform ecuației $2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ și că $K_c = 2\cdot 10^{-2}$, să se determine compoziția în procente de volum a amestecului gazos rezultat și densitatea absolută a acestui amestec în condiții normale

Rezolvare:

	2 HI	$\rightleftharpoons$	H_2	+	I_2	
I(mol·l⁻¹)	0,5:2		0		0	
C(mol·l⁻¹)	x		0		0	
E (mol·l⁻¹)	0,25—x		$\frac{x}{2}$		$\frac{x}{2}$	$K_c = 2\cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(0,25 - x)^2}$

$x = 0{,}05\ mol \cdot l^{-1}$; La echilibru: $0{,}2\ mol \cdot l^{-1} HI$, $0{,}025\ mol \cdot l^{-1} H_2$ şi $0{,}025\ mol \cdot l^{-1}\ I_2$. Compoziţia în procente de volum: 10% H_2, 10% I_2, 80% HI.

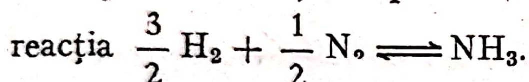
$$\overline{M} = \frac{0{,}2}{0{,}25} \cdot 128 + \frac{0{,}025}{0{,}25} 2 + \frac{0{,}025}{0{,}25} 254 = 128;$$

$$\rho = \frac{128}{22{,}4} = 5{,}71\ g \cdot l^{-1};$$

3.1.10. În reacţia $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ la echilibru, densitatea absolută a amestecului gazos obţinut este $\rho = 6\ g \cdot l^{-1}$ (condiţii normale). Să se determine K_c şi procentul de PCl_5 transformat

3.1.11. Pentru reacţia de descompunere a PCl_5 la 200°C şi 1 atm, gradul de descompunere α al PCl_5 este 0,8. Să se determine densitatea amestecului gazos la echilibru în condiţiile de mai sus.

3.1.12. Considerînd că într-un reactor se introduc *a* moli H_2 şi *b* moli N_2, să se găsească relaţia după care se calculează valoarea constantei K_c pentru



reacţia $\frac{3}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2 \rightleftharpoons NH_3$.

3.1.13. Prezentaţi expresia constantei de echilibru K_c pentru reacţia $NO_2 \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2} O_2$, cunoscînd că se lucrează cu un randament al descompunerii de x% pentru *a* moli NO_2 iniţial. (Aplicaţie numerică $x = 80$%, volumul vasului 10 l; $a = 2$ moli.)

3.1.14. În reacţia dintre H_2 şi I_2 pentru obţinerea HI după reacţia $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$ s-au găsit la echilibru 4 moli H_2, 0,5 moli I_2 şi 10 moli de HI.

a) Să se calculeze raportul molar $H_2 : I_2$ la începutul reacţiei.

b) Să se calculeze compoziţia la echilibru în cazul în care amestecul iniţial conţine 4 moli H_2 şi 4 moli I_2.

3.1.15. Pentru reacţia de esterificare dintre acidul acetic şi alcoolul etilic la temperatura de 25°C, $K_c = 4$. Să se determine limitele între care variază concentraţia esterului la echilibru, dacă raportul molar acid : alcool din amestecul iniţial variază între următoarele limite: de la 1:3 la 2:3.

3.1.16. Pentru reacţia $A_2B_4 \rightleftharpoons 2\ AB_2$ s-au găsit la echilibru 4 moli AB_2. Să se determine K_c ştiind că s-au luat în lucru 8 moli A_2B_4.

3.1.17. În reacţia $8\ AB \rightleftharpoons 2\ A + AB_3$ din $4\ mol \cdot l^{-1}$ AB existenţi iniţial au mai rămas la echilibru $2{,}5\ mol \cdot l^{-1}$. Să se determine valoarea constantei de echilibru K_c.

3.1.18. Se consideră următoarea reacţie $2A + B \rightleftharpoons 2C$. Să se stabilească relaţiile după care se vor putea calcula constantele K_c şi K_p.

Rezolvare: Se urmărește completarea tabelului

	2A	+ B	$\rightleftharpoons$ 2C	Total
I(mol)	a	b	0	
C(mol)	$2x$	x	0	
E(mol)	$a-2x$	$b-x$	$2x$	$a+b-x$

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2}{\left(\frac{a-2x}{v}\right)^2\left(\frac{b-x}{v}\right)} = \frac{4x^2v}{(a-2x)^2(b-x)}$$

$$K_p = \frac{p_C^2}{p_A^2 p_B} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b-x}p\right)^2}{\left(\frac{a-2x}{a+b-x}p\right)^2\left(\frac{b-x}{a+b-x}p\right)} = \frac{4x^2(a+b-x)}{(a-2x)^2(b-x)\cdot p}$$

(p reprezintă presiunea totală).

3.1.19. Dați exemplu de o reacție la care $K_p = \frac{K_c}{RT}$.

Indicație. 2 A $\rightleftharpoons$ B. Se observă că $\Delta n = -1$.

3.1.20. Pentru reacția $3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$ se calculează K_p. Pentru aceeași reacție, dar scrisă sub forma $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NH_3$, calculînd K'_p se observă că are valoare diferită de K_p. Să se arate:

a) care este relația între K'_p și K_p.

b) Ce implicații au în calcule aceste două valori total diferite. Căutați un alt exemplu și verificați dacă randamentul reacției este diferit pentru cele două cazuri.

3.1.21. Pentru reacția A + B $\rightleftharpoons$ 2C + D s-a lucrat cu un amestec echimolecular de A și B (2 moli$\cdot$l^{-1} din fiecare reactant). Știind că se consumă 50% din fiecare reactant, să se determine valorile constantelor K_c și K_p, știind că la echilibru există o presiune de 2 atm.

3.1.22. Pentru reacția $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (toate substanțele în stare gazoasă), știind că se iau în lucru a kmoli CH_4 și 1,5 a kmoli H_2O într-un volum de 2 m^3 și presiunea de 1 atm în momentul echilibrului să se precizeze formulele de calcul pentru K_c și K_p.

3.2. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ ECHILIBRUL CHIMIC

Breviar.

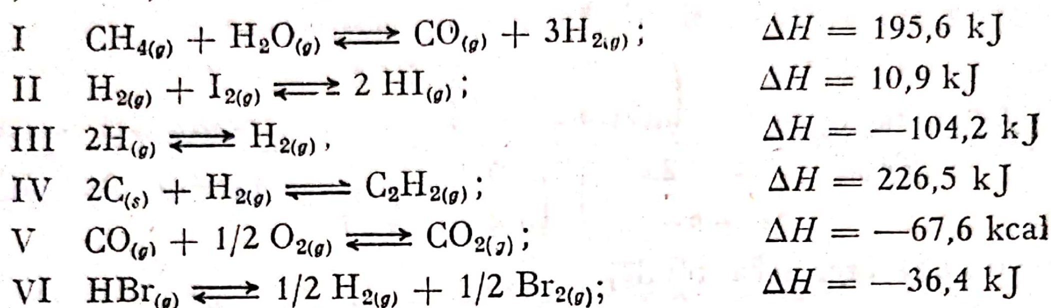
Principiul lui Le Chatelier: „la modificarea uneia dintre condițiile de echilibru (temperatură, presiune, concentrație), echilibrul se deplasează în așa mod încît să diminueze cît mai mult posibil modificarea provocată".

3.2.1. Considerăm reacţia $2A + B \rightleftarrows C$. Precizaţi cum se va deplasa echilibrul acestei reacţii, dacă toţi reactanţii sînt în stare gazoasă şi:

a) se introduce reactant A;
b) se scoate produs de reacţie C;
c) se măreşte presiunea;
d) se măreşte volumul vasului.

3.2.2. Să se stabilească în ce sens evoluează echilibrele următoarelor reacţii, dacă (separat) asupra fiecărei reacţii se aplică:

a) o mărire de temperatură;
b) o micşorare de presiune.



I	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$;	$\Delta H = 195{,}6$ kJ
II	$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2\ HI_{(g)}$;	$\Delta H = 10{,}9$ kJ
III	$2H_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)}$,	$\Delta H = -104{,}2$ kJ
IV	$2C_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftarrows C_2H_{2(g)}$;	$\Delta H = 226{,}5$ kJ
V	$CO_{(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}$;	$\Delta H = -67{,}6$ kcal
VI	$HBr_{(g)} \rightleftarrows 1/2\ H_{2(g)} + 1/2\ Br_{2(g)}$;	$\Delta H = -36{,}4$ kJ

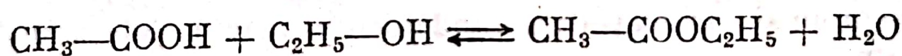
3.2.3. În reacţia de esterificare dintre $CH_3—COOH$ şi $C_2H_5—OH$, după stabilirea echilibrului, la temperatura de 25°C, în amestecul final se găsesc 0,333 moli acid, 0,333 moli alcool, 0,667 moli ester şi 0,667 moli apă. Ce cantităţi de ester vor fi în amestecul final dacă se porneşte de la următoarele amestecuri:

a) 1 mol acid şi 2 moli alcool;
b) 1 mol acid, 2 moli alcool şi 2 moli apă;
c) 1 mol acid, 2 moli alcool, 1 mol ester şi 2 moli apă.

Interpretaţi rezultatele prin principiul lui Le Chatelier.

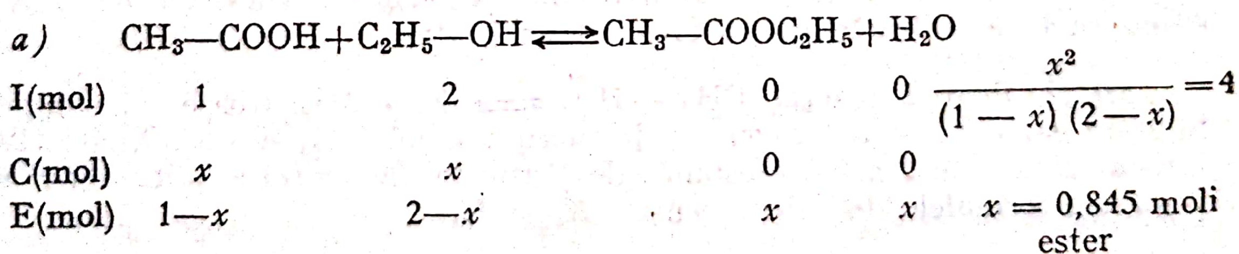
Rezolvare:

Se determină constanta de echilibru a reacţiei:



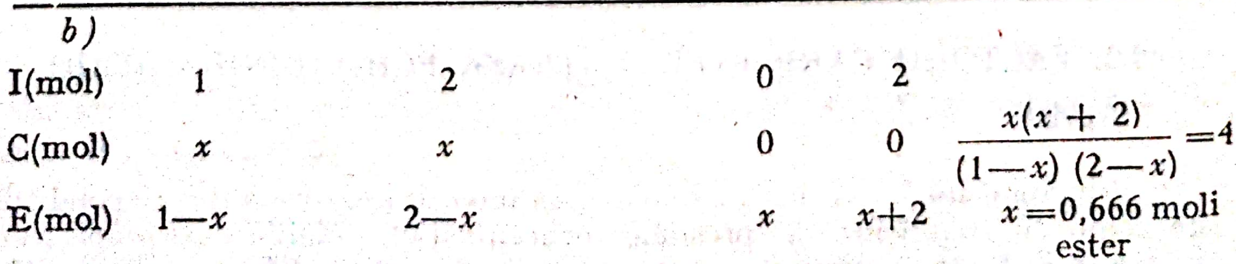
$$CH_3—COOH + C_2H_5—OH \rightleftarrows CH_3—COOC_2H_5 + H_2O$$

$K_c = \dfrac{0{,}667 \cdot 0{,}667}{0{,}333 \cdot 0{,}333} = 4$ (adimensional). În toate cele trei cazuri constanta va avea aceeaşi valoare:



a) $CH_3—COOH + C_2H_5—OH \rightleftarrows CH_3—COOC_2H_5 + H_2O$

I(mol)	1	2	0	0	$\dfrac{x^2}{(1-x)(2-x)} = 4$
C(mol)	x	x	0	0	
E(mol)	$1-x$	$2-x$	x	x	$x = 0{,}845$ moli ester



b)

I(mol)	1	2	0	2	
C(mol)	x	x	0	0	$\dfrac{x(x+2)}{(1-x)(2-x)} = 4$
E(mol)	$1-x$	$2-x$	x	$x+2$	$x = 0{,}666$ moli ester

c)

I(mol)	1	2	1	2	
C(mol)	x	x	0	0	$\frac{(x+1)(x+2)}{(1-x)(2-x)} = 4$
E(mol)	$1-x$	$2-x$	$x+1$	$x+2$	$x = 0,44$

$1+0,44 = 1,44$ moli ester

Conform principiului lui Le Chatelier, introducerea în sistem a produşilor de reacţie face ca echilibrul să se deplaseze spre stînga, deci se va obţine (în urma reacţiei) mai puţin ester.

3.2.4. Măsurînd densitatea vaporilor în sistem s-a constatat că la temperatura de 1200 K şi la presiunea de 1 atm, din 8 molecule de I_2, una este disociată, iar la temperatura de 1400 K şi aceeaşi presiune, din 8 molecule disociază 3,6 molecule.

a) Să se calculeze constanta de echilibru K_p la cele două temperaturi, să se discute efectul temperaturii asupra echilibrului şi să se calculeze compoziţia procentuală a celor două amestecuri la echilibru. Precizaţi dacă reacţia este exotermă sau endotermă.

b) Care va fi gradul de disociere la temperatura de 1400 K şi presiunea de 0,5 atm? Interpretaţi rezultatul pe baza principiului lui Le Chatelier.

c) Să se calculeze constanta de echilibru K_p pentru reacţia de obţinere a I_2 din atomii de iod la 1400 K şi 1 atm.

Rezolvare:

a)	$I_2 \rightleftharpoons$	$2I$	Total
I(mol)	1	0	
C(mol)	α	0	
E(mol)	$1-\alpha$	2α	$1+\alpha$;

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot p\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\cdot p,$$

relaţia care se aplică pentru orice temperatură.

— Pentru 1200 K

$$\alpha_{1200\,K} = \frac{1}{8} = 0,125; \quad K_{p\ 1200\,K} = 0,0635 \text{ atm.}$$

Compoziţia procentuală a amestecului: 77,8% I_2, 22,2% I.

— Pentru 1400 K

$$\alpha_{1400\,K} = \frac{3,6}{8} = 0,45; \quad K_{p1400K} = 1,0156 \text{ atm.}$$

% I_2 = 37,9%; % I = 62,1%. Procentul de I_2 scade, echilibrul se deplasează spre dreapta, reacţia este endotermă.

b) La temperatura de 1400 K și 0,5 atm

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}, \quad \text{unde } K_p = 1{,}0156 \text{ atm și } p = 0{,}5 \text{ atm.}$$

$\alpha = 0{,}58$. Scăderea presiunii a favorizat deplasarea echilibrului spre dreapta, rezultat care este conform principiului lui Le Chatelier.

c) $2\,I \rightleftharpoons I_2$

$$K'_{p1400\,K} = \frac{p_{I_2}}{(p_I)^2} = \frac{1}{K_{p\,1400\,K}} = \frac{1}{1{,}0156} = 0{,}984 \text{ atm}^{-1}$$

3.2.5. Un amestec echimolecular format din 1 mol H_2 și 1 mol I_2 la 1000°C reacționează, constanta de echilibru avînd valoarea $K_c = 50$. Să se determine compoziția amestecului la echilibru, dacă amestecul inițial conține 1 mol H_2, 1 mol I_2 și 0,5 moli HI.($H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$).

3.2.6. Pornindu-se de la 1 mol CO și 1,5 moli H_2O, pentru reacția $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, $K_p = 1{,}71$.

Să se calculeze care este modificarea în procente de volum a cantității de CO transformat, dacă amestecul inițial ar conține 1 mol CO, 1,5 moli H_2O și 0,5 moli CO_2.

3.2.7. Într-o reacție $a + b \rightleftharpoons c$, după stabilirea echilibrului se introduce în recipient un gaz inert (toate substanțele sînt în stare gazoasă). Răspundeți la următoarele întrebări:

a) va crește presiunea în recipient?

b) se vor schimba presiunile parțiale ale componentelor la echilibru? (Exemplificați.)

c) concentrația lui c se va schimba?

d) se va modifica valoarea constantei K_p?

3.2.8. S-a constatat că NO_2 dimerizează în proporție de 60 % sub o presiune de 1 atm și la o temperatură de 27°C. Știind că $\Delta H = -56{,}3$ kJ se cere:

a) să se indice sensul în care se deplasează echilibrul acestei reacții ($2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$)

— dacă se mărește temperatura;

— dacă se mărește presiunea.

b) să se calculeze K_c și K_p și să se indice unitățile lor de măsură, considerînd că se lucrează cu 1 mol NO_2.

c) care va fi densitatea amestecului în momentul echilibrului.

Rezolvare:

a) Reacția este exotermă; echilibrul se deplasează spre stînga; se micșorează numărul de moli, deci deplasarea se face spre dreapta.

b)

	$2\,NO_2 \rightleftharpoons$	N_2O_4	Total
I(mol)	1	0	
C(mol)	α	0	
E(mol)	$1-\alpha$	$\alpha/2$	$\frac{2-\alpha}{2}$

$$K_p = \frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}, \quad \text{unde } \alpha = 0{,}6,$$

deci

$$K_p = 1{,}3125 \text{ atm}^{-1}; \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1{,}3125}{(0{,}082 \cdot 300)^{-1}} = 32{,}28 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

sau se poate calcula volumul vasului $pV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{2-\alpha}{2} \cdot 0{,}082 \cdot 300}{1} = 17{,}22 \text{ l}.$$

$$K_c = \frac{N_2O_4}{[NO_2]^2} = \frac{\frac{0{,}3}{17{,}22}}{\frac{(0{,}4)^2}{(17{,}22)^2}} = 32{,}28 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \bar{M} = \frac{0{,}3}{0{,}7} \cdot 92 +$$

$$+ \frac{0{,}4}{0{,}7} \cdot 46 = 65{,}7; \quad \rho = \frac{65{,}7}{22{,}4} = 2{,}93 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

3.2.9. Într-un recipient se află un amestec echimolecular de NH_3 și O_2. După ce are loc reacția de oxidare pentru obținerea NO și se stabilește un echilibru, se constată că O_2 se află în procent de 7,7% (procent de volum) în amestecul gazos final ($H_2O_{(g)}$). Se cere:

a) să se determine raportul molar $NH_3 : O_2$ după stabilirea echilibrului;

b) cunoscînd că la oxidarea unui mol de NH_3 pentru obținerea N_2, $\Delta H = -316{,}4$ kJ, iar la obținerea NO, $H^f_{NO} = +89{,}8$ kJ·mol^{-1}, să se determine ΔH pentru reacția de mai sus ($4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$) și să se studieze efectul măririi temperaturii asupra echilibrului.

3.3. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

A. *REACȚII FĂRĂ MODIFICAREA NUMĂRULUI DE MOLI*

B. *REACȚII CU MODIFICAREA NUMĂRULUI DE MOLI*

A. Reacții fără modificarea numărului de moli

3.3.1. Pentru reacția $A + B \rightleftharpoons C + D$ să se stabilească relațiile după care se calculează K_c, K_p și K_x.

Rezolvare:

	A +	B	⇄ C +	D	Total
I(mol)	a	b	0	0	
C(mol)	x	x	0	0	
E(mol)	$a-x$	$b-x$	x	x	$a+b$

unde a, b numărul de moli luaţi în lucru, iar x numărul de moli reacţionaţi, respectiv rezultaţi.

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}} = \frac{x^2}{(a-x)\cdot(b-x)};$$

$$K_p = \frac{\frac{x}{a+b} \cdot p \cdot \frac{x}{a+b} \cdot p}{\frac{a-x}{a+b} \cdot p \cdot \frac{b-x}{a+b} \cdot p} = \frac{x^2}{(a-x)\cdot(b-x)};$$

$$K_x = \frac{\frac{x}{a+b} \cdot \frac{x}{a+b}}{\frac{a-x}{a+b} \cdot \frac{b-x}{a+b}} = \frac{x^2}{(a-x)\cdot(b-x)}.$$

Se observă că pentru reacţiile la care $\Delta n = 0$, $K_c = K_p = K_x$, mărimi adimensionale.

3.3.2. Pentru temperatura de 1000 K constanta de echilibru în reacţia $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ are valoarea $K_c = 50$. Considerînd că se lucrează cu 1 mol H_2, să se calculeze numărul de moli de I_2 ce trebuie adăugaţi pentru ca x moli de H_2 să se transforme în HI (aplicaţie $x = 90\%$).

Rezolvare:

	H_2	$+ I_2$	$\rightleftharpoons 2\,HI$
I(mol)	1	a	0
C(mol)	x	x	0
E(mol)	$1-x$	$a-x$	$2x$

$$K_c = \frac{4x^2}{(1-x)\cdot(a-x)} = 50, \text{ de unde,}$$

$a = \dfrac{0{,}98\,x^2 - x}{x-1}$; pentru $x = 0{,}9$ se găseşte valoarea lui $a = 1{,}548$. Deci pentru o transformare de 90% din numărul de moli de I_2 în amestecul iniţial va trebui să avem 1 mol de H_2 şi 1,548 moli I_2.

3.3.3. Să se arate că într-un sistem gazos aflat în echilibru, pentru care $\Delta n = 0$, masa moleculară medie nu depinde de deplasarea echilibrului (de poziţia echilibrului).

Indicaţie. Demonstraţia se va face cu ajutorul legii conservării masei şi prin folosirea legilor echilibrului.

Rezolvare

a) Conform legii conservării masei: $n_1 + n_2 + \dots = n'_1 + n'_2 + \dots;$

$$\Delta n = 0; \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots = \frac{m'_1}{M'_1} + \frac{m'_2}{M'_2} + \dots; \quad \frac{m}{M} = \frac{m'}{M'};$$

dar pentru că $m = m'$, rezultă că $M = M'$.

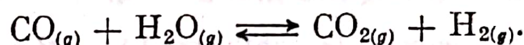
b)	$2\ HI$	$\rightleftharpoons$	H_2	$+\ I_2$	Total
I(mol)	n		0	0	
C(mol)	$n\alpha$		0	0	
E(mol)	$n(1-\alpha)$		$\frac{n\alpha}{2}$	$\frac{n\alpha}{2}$	n

$$\bar{M} = \frac{n(1-\alpha)}{n} M_{HI} + \frac{n\alpha}{2 \cdot n} M_{H_2} + \frac{n\alpha}{2n} \cdot M_{I_2} = (1-\alpha) M_{HI} +$$

$$+ \frac{\alpha}{2} \cdot (M_{H_2} + M_{I_2}) = (1-\alpha) M_{HI} + \frac{\alpha}{2} \cdot 2 M_{HI} = M_{HI}.$$

Deci masa moleculară medie este constantă (nu depinde de compoziția în procente de volum rezultată în urma descompunerii HI) și este egală cu masa moleculară a HI.

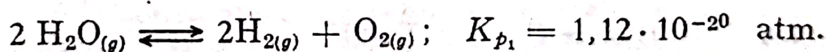
3.3.4. Se consideră reacția:



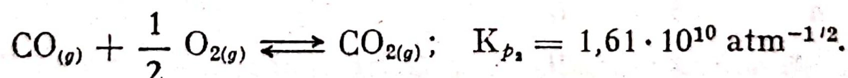
$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}.$$

Să se calculeze compoziția amestecului gazos rezultat la echilibru (procente de moli), dacă se lucrează cu un amestec în care raportul molar $CO : H_2O = 1:1,5$.

Se mai cunosc constantele de echilibru K_p pentru reacțiile:



$$2\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}; \quad K_{p_1} = 1,12 \cdot 10^{-20} \text{ atm.}$$



$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}; \quad K_{p_2} = 1,61 \cdot 10^{10} \text{ atm}^{-1/2}.$$

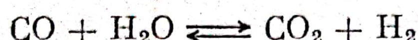
Toate măsurătorile au fost făcute la 1000 K și la presiunea de 1 atm.

Rezolvare:

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}; \quad K_{p_1} = \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}};$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p^{1/2}_{O_2}}; \quad \sqrt{K_{p_1}} = \frac{p_{H_2} \cdot p^{1/2}_{O_2}}{p_{H_2O}}; \quad K_p = \sqrt{K_{p_1}} \cdot K_{p_2}.$$

$$K_p = \sqrt{1,12 \cdot 10^{-20}} \cdot 1,61 \cdot 10^{10} = 1,71.$$



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

	CO	H_2O	CO_2	H_2	
I(mol)	1	1,5	0	0	$\dfrac{x^2}{(1-x)(1{,}5-x)} = 1{,}71$
C(mol)	x	x	0	0	$K_p = K_c = K_x$
E(mol)	$1-x$	$1{,}5-x$	x	x	$x = 0{,}676$

Compoziția amestecului la echilibru:
0,324 moli CO (12,96%), 0,824 moli H_2O (32,96%), 0,676 moli CO_2 (27,04%) și 0,676 moli H_2 (27,04%).

3.3.5. Pentru reacția $2A + B \rightleftharpoons 3C$, lucrîndu-se cu a moli A și b moli B și consumîndu-se x moli substanță A, calculați K_c, K_p, K_x pentru reacția de mai sus și arătați egalitatea acestor constante.

3.3.6. Pentru reacția $3A \rightleftharpoons B + 2C$ s-au găsit la echilibru 1 mol·l^{-1} A, 1 mol·l^{-1} B și 2 moli·l^{-1} C. Să se determine numărul dc moli de substanță A luați în lucru și valoarea constantei de echilibru K_c.

3.3.7. Pentru reacția $2A + B \rightleftharpoons C + 2D$ constanta de echilibru K_c este 2,25, iar concentrațiile la echilibru sînt $[A] = 10^{-1}$ mol·l^{-1}, $[B] = 2 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}, $[C] = 0{,}5 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}. Care va fi concentrația substanței D la echilibru? Care este raportul molar inițial?

3.3.8. Pentru reacția $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ la 2500 K, $K_p = 10^{-4}$. Știind că într-un recipient cu volumul de 10 l, se introduc 4 moli N_2 și 96 g O_2, să se determine raportul molar al componenților în momentul stabilirii echilibrului.

B. Reacții cu modificarea numărului de moli

3.3.9. Se consideră reacția de echilibru $2A + B \rightleftharpoons C$. Stabiliți expresiile constantelor K_c, K_p, K_x și apoi folosind formulele acestor constante stabiliți relațiile de legătură între K_c, K_p, K_x (separat două cîte două). Comparați rezultatul găsit cu relația cunoscută $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}$. (Unități fotosite: l, mol, atm.)

Rezolvare:

	2A	+ B	⇌ C	Total
I(mol)	a	b	0	
C(mol)	$2x$	x	0	
E(mol)	$a-2x$	$b-x$	x	$a+b-2x$

$$K_c = \frac{xV^2}{(a-2x)^2\,(b-x)}\ \text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2};\quad K_p = \frac{x(a+b-2x)^2}{(a-2x)^2\,(b-x)p^2}\ \text{atm}^{-2};$$

$K_x = \dfrac{x(a+b-2x)^2}{(a-2x)^2\,(b-x)}$. Se calculează raportul $\dfrac{K_c}{K_p}$.

$\dfrac{K_c}{K_p} = \dfrac{p^2 \cdot V^2}{(a+b-2x)^2}$, dar $a+b-2x$ reprezintă n (numărul de moli la echilibru). Deci $\dfrac{K_c}{K_p} = \dfrac{p^2V^2}{n^2}$.

Din ecuaţia de stare $pV = nRT$; $\frac{pV}{n} = RT$

$$\frac{K_c}{K_p} = (RT)^2; \quad K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}, \quad \text{sau} \quad K_p = K_c(RT)^{-2} \cdot (\Delta n = -2).$$

Se calculează raportul K_p şi K_x

$$\frac{K_p}{K_x} = \frac{1}{p^2}; \quad K_p = \frac{K_x}{p^2} = K_x(p)^{-2}$$

Legătura între K_c şi K_x, făcînd raportul lor

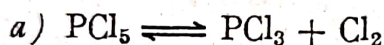
$$\frac{K_c}{K_x} = \frac{V^2}{(a + b - 2x)^2} = \frac{V^2}{n^2}; \quad \text{din} \quad pV = nRT : \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}.$$

$$\frac{K_c}{K_x} = \frac{V^2}{n^2} = \frac{(RT)^2}{(p)^2}; \quad K_c = \frac{K_x(RT)^2}{p^2} = K_x \frac{p^{-2}}{(RT)^{-2}};$$

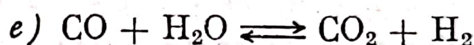
$$K_c \cdot (RT)^{-2} = K_x \cdot (p)^{-2}.$$

Deci se verifică relaţia $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x(p)^{\Delta n}$, unde $\Delta n = -2$.

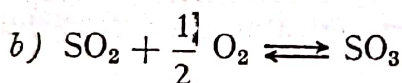
3.3.10. Să se deducă relaţiile dintre K_c, K_p şi K_x pentru următoarele reacţii la temperatura T K, substanţele participante fiind în stare gazoasă.



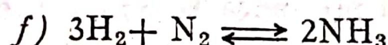
a) $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$



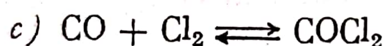
e) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$



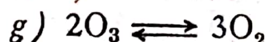
b) $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$



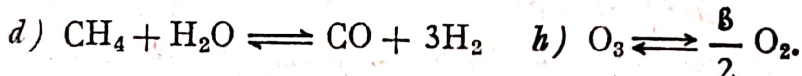
f) $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$



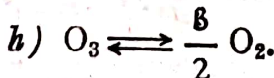
c) $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$



g) $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$



d) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$



h) $O_3 \rightleftharpoons \frac{3}{2} O_2$.

3.3.11. În reacţia $A_2B \rightleftharpoons 2A + B$ s-a lucrat cu 1 $mol \cdot l^{-1}$ A_2B. Să se stabilească expresiile constantelor de echilibru K_c, K_p, K_x şi să se precizeze unităţile lor de măsură. Să se deducă în două moduri unităţile de măsură ale constantei K_p.

3.3.12. Pentru fabricarea industrială a amoniacului se folosesc ca materii prime H_2 şi N_2, într-un raport molar 3:1. Din reacţie rezultă un amestec de gaze, care conţine în procente de volum 25% NH_3 (restul H_2 şi N_2 nereacţionat).

a) Să se calculeze cantitatea în moli de NH_3 ce rezultă în condiţiile de mai sus din 18 moli de H_2.

b) Să se determine K_c pentru aceste condiţii.

c) Considerînd că un alt amestec final la echilibru are densitatea absolută 0,5 $g \cdot l^{-1}$, să se determine raportul molar $H_2 : NH_3$ la echilibru, în aceste condiţii. (Reacţia $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$).

Rezolvare:

a) Se calculează numărul de moli de H_2 ce au participat la reacţii pentru formarea celor 25 moli (volume) NH_3. În 100 moli amestec final se află 25 moli

NH_3, 18,75 moli N_2, 56,25 moli H_2. (Permanent raportul molar $H_2 : N_2 = 3:1$.) Cei 25 moli NH_3 s-au obţinut din 37,5 moli H_2. Total moli H_2 necesari: 56,25 + + 37,5 = 93,75.

Din 18 moli se vor obţine $\frac{25 \cdot 18}{93,75} = 4,8$ moli NH_3.

Metoda a II-a

	$3H_2$	$+ N_2 \rightleftharpoons$	$2NH_3$	Total	
					100 —— 25
I(mol)	3	1	0		$4-2x$ —— $2x$*; $x = 0,4$
C(mol)	$3x$	x	0		3 moli H_2 —— $2 \cdot 0,4$ moli NH_3
E(mol)	$3-3x$	$1-x$	$2x$	$4-2x$	18 moli H_2 —— $x_1 = 4,8$ moli NH_3

*Se observă că în amestecul final format din $(4-2x)$ moli găsim $2x$ moli NH_3; în 100 moli, 25 moli NH_3.

$$b)\ K_c = \frac{\left(\frac{25}{V}\right)^2}{\frac{18,75}{V} \cdot \left(\frac{56,25}{V}\right)^3} = 1,87 \cdot 10^{-4} \cdot V^2\ l^2 \cdot mol^{-2}$$ (V = volumul vasului).

$$c)\ \overline{M} = 22,4 \cdot \rho = 11,2; \quad 11,2 = \frac{x}{100} 28 + \frac{3x}{100} 2 + \frac{100 - 4x}{100} \cdot 17.$$

17,06% N_2; 51,18% H_2; 31,76% NH_3.

3.3.13. Fosgenul se poate obţine din CO şi Cl_2 la întuneric, la temperatura de 127°C şi presiunea la echilibru de 1 atm, pe catalizator de cărbune activ.

Ştiind că doar 80% din CO se transformă şi că s-au luat în reacţie 1 mol CO şi 1 mol Cl_2, să se determine K_p, K_c (2 metode) precizînd şi unităţile lor de măsură.

3.3.14. În reacţia $A_2B_4 \rightleftharpoons 2AB_2$ s-au găsit la echilibru 4 moli AB_2. Să se determine K_c ştiind că s-au luat în lucru 3 moli A_2B_4.

3.3.15. La obţinerea gazului de sinteză din CH_4 şi $H_2O_{(vap)}$ la temperatura de 850°C, amestecul la echilibru conţine 1,5 $mol \cdot l^{-1}$ CO, 4,5 $mol \cdot l^{-1}$ H_2, 4 $mol \cdot l^{-1}$ CH_4 şi 8 $mol \cdot l^{-1}$ H_2O. Să se determine K_c şi procentul de CH_4 transformat.

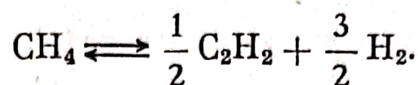
3.3.16. Pentru reacţia $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$, amestecul final de echilibru conţine un amestec echimolecular gazos format din HCl, O_2, Cl_2, H_2O.

Să se calculeze raportul molar $HCl:O_2$ iniţial precum şi expresia constantei K_c.

3.3.17. Pentru reacţia $A + 2B \rightleftharpoons C + D$, s-au găsit la echilibru următoarele valori ale concentraţiei substanţelor: $[C] = [D] = [A] = [B] = 2\ mol \cdot l^{-1}$. Să se determine K_c şi K_p, precum şi concentraţiile iniţiale ale reactanţilor. Presiunea la echilibru este 1,5 atm.

3.3.18. La piroliza CH_4 după reacţia $2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$ la temperatura de 1500°C, s-au găsit la echilibru 3 $mol \cdot l^{-1}$ CH_4. Ştiind că în reacţie se transformă numai 25% din CH_4, să se determine constantele de echilibru K_c

şi K_c la această temperatură. Care va fi valoarea celor două constante pentru reacţia scrisă sub forma:



$$CH_4 \rightleftharpoons \frac{1}{2} C_2H_2 + \frac{3}{2} H_2.$$

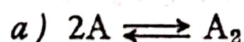
3.3.19. Într-o reacţie de tipul $2A \rightleftharpoons 2B + C$ s-a găsit la echilibru un amestec echimolecular de A, B, C,

Să se explice cum este posibil acest lucru, întrucît în reacţie se obţin 2 moli B şi 1 mol C şi să se calculeze expresiile constantelor de echilibru K_c, K_p, ştiind că se lucrează la o presiune de echilibru de $3 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$ şi la temperatura $T = 500$ K. Deduceţi valoarea constantei R.

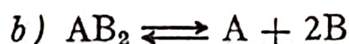
3.3.20. La oxidarea SO_2 după reacţia $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$ la temperatura de 800 K, în prezenţă de V_2O_5, amestecul gazos iniţial este format din 10 moli SO_2 şi 5 moli O_2 la presiunea de 9,84 atm. La echilibru, amestecul gazos obţinut conţine SO_2, O_2, SO_3, amestec în care SO_3 se află în procent de 50% (procente de volum). Să se calculeze K_c, K_p (2 metode).

3.3.21. Într-un recipient cu volumul de 10 l are loc următoarea reacţie $A + B \rightleftharpoons C$, la temperatura de 500 K, amestecul iniţial conţinînd 2 moli substanţă A şi 112 g substanţă B. Determinaţi valorile constantelor K_c şi K_p, ştiind că densitatea în condiţii normale a substanţei B este $1{,}25\ g \cdot l^{-1}$, iar la echilibru vom găsi 1 mol C.

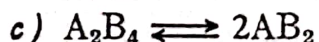
3.3.22. Notînd cu α gradul de disociere al substanţelor de mai jos, să se exprime constantele de echilibru K_c şi K_p pentru echilibrele de mai jos, în funcţie de α, p (presiunea la echilibru a sistemului), şi V (volumul vasului):



a) $2A \rightleftharpoons A_2$



b) $AB_2 \rightleftharpoons A + 2B$



c) $A_2B_4 \rightleftharpoons 2AB_2$

3.3.23. Într-un recipient se află 4 moli amestec echimolecular de CH_4 şi H_2O, la presiunea de 2 atm. Are loc conversia CH_4 la CO şi presiunea în recipient devine 3,5 atm (temperatură ridicată în ambele măsurători). Determinaţi procentul de CH_4 transformat şi calculaţi presiunea, dacă în recipient ar fi avut loc conversia a numai 50% din CH_4.

4. CINETICA CHIMICĂ

Breviar

Urmărind desfăşurarea în timp a reacţiilor chimice, *cinetica studiază viteza de reacţie; influenţa diferiţilor factori asupra vitezei*, precum şi *totalitatea proceselor elementare ce intervin în timpul transformărilor chimice, deci elucidarea mecanismului de reacţie.*

A. Pentru procesul chimic:



$$\partial_1 R_1 + \partial_2 R_2 + \dots \longrightarrow \partial_1' P_1 + \partial_2' P_2 + \dots$$

viteza de reacţie va fi:

$$v = -\frac{1}{\partial_1}\frac{dR_1}{dt} = -\frac{1}{\partial_2}\frac{dR_2}{dt} = \frac{1}{\partial_1'}\frac{dP_1}{dt} = \dots \qquad (1)$$

Dimensionarea vitezei din relaţia de definiţie este:

$$[\text{conc}] \cdot [\text{timp}^{-1}].$$

Pentru a măsura desfăşurarea în timp a reacţiilor se poate utiliza şi gradul de transformare (conversia)

$$\alpha = \frac{\text{cantitatea de substanţă reacţionată}}{\text{cantitatea iniţială de reactant}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \qquad (2)$$

c_0 şi c_t reprezentînd concentraţia iniţială şi la timpul t.

B. Studiile experimentale referitoare la influenţa concentraţiei asupra vitezei de reacţie au dus la determinarea ecuaţiei de viteză:

$$v = k_n[R_1]^a \cdot [R_2]^b, \qquad (3)$$

în care:

— k_n = constanta de viteză (viteza specifică);

— a, b = ordinele parţiale de reacţie;

— $n = a + b$ — ordin global de reacţie.

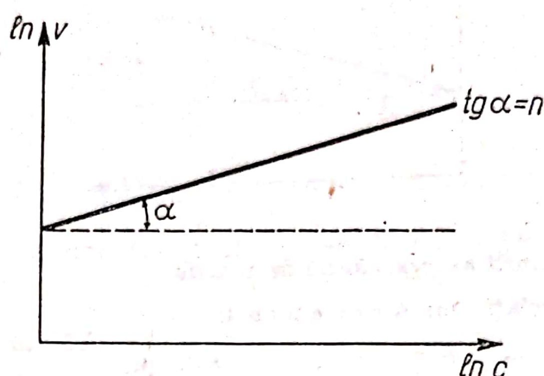
Ordinul de reacţie poate fi un număr fracţionar sau întreg şi metodele de determinare se bazează pe relaţia ce redă dependenţa între viteza de reacţie şi concentraţie:

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \qquad (4)$$

Metoda diferențială se bazează pe forma logaritmică a ecuației (4)

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k_n + n \ln c. \qquad (5)$$

Ordinul de reacție n va fi panta dreptei obținută din graficul $\ln v = f(\ln c)$.



Metoda integrală are la bază rezultatele obținute la integrarea ecuației diferențiale pentru diferite valori ale lui n.

Legile cinetice ale reacțiilor simple unilaterale

Ordin n	Ecuația de viteză		Dimensiunea lui k	Expresia $t_{1/2}$
	Forma diferențială	Forma integrală		
0	$-\frac{dc}{dt} = k_0$	$c_0 - c = k_0 t$	[conc] [timp^{-1}]	$\frac{1}{2k_0} c_0$
1	$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c$	$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t$	[timp^{-1}]	$\frac{1}{k_1} \ln 2$
2	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t$	[conc^{-1}] [timp^{-1}]	$\frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{c_0}$
3	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right] = k_3 t$	[conc^{-2}] · [timp^{-1}]	$\frac{1}{2k_3} \cdot \frac{3}{c_0^2}$
n	$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right] = k_n \cdot t$	[conc$^{-(n-1)}$][timp^{-1}]	$\frac{1}{(n-1) k_n} \cdot \frac{n}{c_0^{n-1}}$

Metoda integrală analitică are la bază substituirea datelor experimentale în ecuația integrală; dacă se obțin valori constante pentru k, atunci corespunde acelui ordin.

Metoda grafică coincide cu metodele de determinare a lui k, construind graficul $c = f(t)$, folosind ecuația integrală:

$n = 0$ $f(c) = C$;

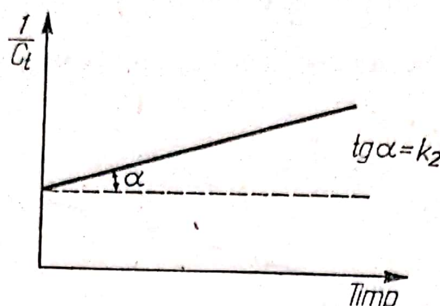
$n = 1$ $f(c) = \lg C$;

$n = 2$ $f(c) = C^{-1}$;

⋮

$n = k$ $f(c) = C^{k-1}$.

Exemplu: Dacă reprezentăm grafic $\frac{1}{C_t} = f(t)$ şi se obţine o dreaptă, este corect ordinul II.



C. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie

Este exprimată de relaţia lui A r r h e n i u s:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (6)$$

unde:

A — factor preexponenţial cu aceleaşi dimensiuni ca şi k;

E_a — energie de activare;

R — 8,314 J/mol · K.

Din forma logaritmată a expresiei (6)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (7)$$

se poate determina grafic $\lg k = f(T^{-1})$ valoarea lui E_a.

E_a = tg β · R, sau analitic, utilizînd valorile lui k la două temperaturi diferite:

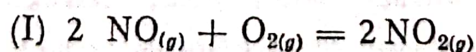
$$E_a = \frac{T_2 \cdot T_1 \cdot R}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \qquad (8)$$

Datele experimentale arată că la creşterea temperaturii cu 10 grade, viteza de reacţie poate să crească de 1,5—4 ori. Numărul care arată de cîte ori creşte viteza de reacţie la creşterea cu 10 grade a temperaturii se numeşte factor de temperatură (γ).

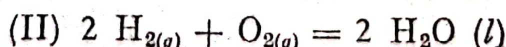
$$\gamma^n = \frac{k_{t+n \cdot 10}}{k_t} \qquad (9)$$

$$n = \frac{t_n - t_1}{10}. \qquad (10)$$

4.1. Pentru reacţiile chimice:



(I) $2\ NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ NO_{2(g)}$



(II) $2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O\ (l)$

calculaţi valoarea lui ΔG^0 şi specificaţi:

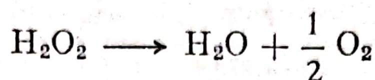
a) care este reacţia cea mai favorizată termodinamic;

b) care este reacţia cea mai favorizată cinetic;

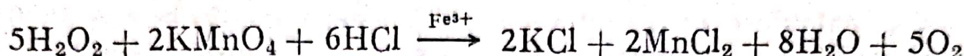
c) factorul ce influenţează stabilitatea cinetică.

4.2. Într-un balon cotat se introduc 50 cm^3 soluţie de apă oxigenată 0,5 %, adăugîndu-se clorură ferică şi acid clorhidric. Determinaţi viteza medie de descompunere catalitică a apei oxigenate ($mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$) dacă o probă de analizat de 5 cm^3 se titrează după 20 minute cu 16 cm^3 soluţie de $KMnO_4$ 0,05 *n*.

Rezolvare



$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$$



$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 6HCl \xrightarrow{Fe^{3+}} 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5O_2$$

Se calculează molaritatea soluţiei iniţiale de H_2O_2 0,5 % cu $\rho = 1\ kg \cdot dm^{-3}$ folosindu-se relaţia:

$$\frac{c\%}{100} = \frac{m \cdot M}{1000}\ ;\ m = \frac{5}{34} \sim 14{,}7 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

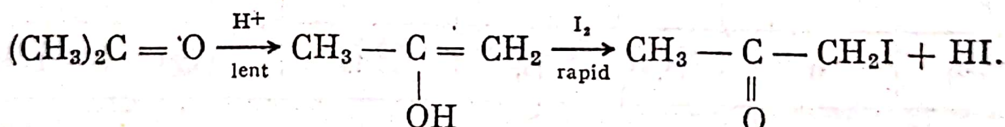
Numărul echivalenţilor de permanganat de potasiu, deci şi de H_2O_2 este egal cu $16 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-4}$, iar numărul de moli de H_2O_2 este $4 \cdot 10^{-4}$.

În 1000 cm^3 soluţie, numărul de moli de H_2O_2 este $8 \cdot 10^{-2}$.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{14{,}7 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-2}}{20 \cdot 60} = 5{,}583 \cdot 10^{-5} mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}.$$

4.3. Să se determine viteza de iodurare a acetonei, dacă o probă de 10 cm^3 ce conţine acetonă, iod şi acid clorhidric necesită, după 5 minute şi după neutralizare, la titrare, 14 cm^3 soluţie 0,01 *n* tiosulfat de sodiu, iar după 30 minute o altă probă de 10 cm^3 se titrează cu 10 cm^3 soluţie 0,01 *n* tiosulfat de sodiu.

Cunoscînd mecanismul reacţiei de iodurare stabiliţi ecuaţia vitezei de reacţie.



$$(CH_3)_2C = O \xrightarrow[lent]{H^+} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH_2 \xrightarrow[rapid]{I_2} CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - CH_2I + HI.$$

Indicaţie: Pentru că volumul de soluţie de tiosulfat consumat la titrare este direct proporţional cu concentraţia efectivă a reactanţilor, se înlocuieşte variaţia concentraţiei cu $(V_1 - V_2)$.

4.4. Pentru reacţia chimică $2A + B \longrightarrow C$, viteza de formare a compusului C este $0{,}3\ mol \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$. Care este viteza de reacţie raportată la reactanţi?

Reprezentaţi diagrama variaţiei vitezei de reacţie în timp.

4.5. Carbonatul unui metal divalent de culoare verde are raportul de combinare masic M : C : O = 16 : 3 : 12. La tratarea carbonatului cu 100 cm^3 soluţie de HCl se stabileşte prin cîntărire o scădere a masei de 0,132 g, după 2 minute. Să se determine:

a) natura carbonatului;

b) viteza medie raportată la cantitatea de acid.

4.6. Un metal X se introduce în 50 cm^3 soluţie de acid clorhidric şi după 5 minute, la 300 K, gazul rezultat, cules într-un cilindru gradat produce o denivelare de 5,5 cm^3. Determinaţi viteza medie a reacţiei, raportată la acidul consumat.

4.7. Viteza reacției A $\longrightarrow$ produși, are valoarea $9 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}·s^{-1}, cînd concentrația lui A este $6 \cdot 10^{-4}$ mol·cm^{-3} și are valoarea $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}·s^{-1}, cînd concentrația lui A este $5 \cdot 10^{-4}$ mol·cm^{-3}.

Să se calculeze ordinul reacției și valoarea constantei de viteză.

4.8. La descompunerea N_2O_5 la 318 K s-au obținut următoarele date cinetice:

Timp (*s*)	0	1200	2400	3600	4800	6000	8400
$p_{N_2O_5}$ (atm)	0,376	0,32	0,273	0,232	0,2	0,17	0,124

a) să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $t = 3600$ s;
b) folosind ecuația cinetică integrală să se determine ordinul de reacție;
c) stabiliți valoarea vitezei specifice (k) prin metoda grafică.

Rezolvare:

a) Se trasează graficul $p = f(t)$ și se construiește tangenta la $t = 3600$ s (graficul nr. 1);

b) Se substituie datele experimentale referitoare la presiune și timp în expresia generală integrală corespunzătoare ordinului de reacție propus. Dacă se obțin valori apropiate, ordinul propus este corect.

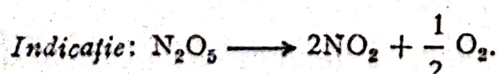
t(s)	0	1200	2400	4800	6000	8400
p(atm)	0,376	0,32	0,273	0,2	0,17	0,124
$\frac{p_0}{p}$	1	1,175	1,377	1,88	2,21	3,03
$\ln \frac{p_0}{p}$	0	0,16	0,320	0,6313	0,793	1,1086
$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	0	13,33	13,33	13,15	13,21	13,19

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}.$$

c) Reacția fiind de ordinul I, ecuația integrală liniarizată este $\ln c = \ln c_0 - kt$. Din panta dreptei obținute se evaluează constanta de viteză k.

Se construiește graficul: $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$ și $k = \text{tg}\, \alpha$.

4.9. Folosind datele de la problema 4.8, să se determine grafic valoarea timpului de înjumătățire și să se calculeze presiunea oxigenului la acest moment.


Indicație: $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

4.10. În reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot într-un recipient închis s-a determinat experimental că după o oră, presiunea parțială

4.7. Viteza reacţiei A $\longrightarrow$ produşi, are valoarea $9 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}·s^{-1}, cînd concentraţia lui A este $6 \cdot 10^{-4}$ mol·cm^{-3} şi are valoarea $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol·l^{-1}·s^{-1}, cînd concentraţia lui A este $5 \cdot 10^{-4}$ mol·cm^{-3}.

Să se calculeze ordinul reacţiei şi valoarea constantei de viteză.

4.8. La descompunerea N_2O_5 la 318 K s-au obţinut următoarele date cinetice:

Timp (s)	0	1200	2400	3600	4800	6000	8400
$p_{N_2O_5}$ (atm)	0,376	0,32	0,273	0,232	0,2	0,17	0,124

a) să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $t = 3600$ s;
b) folosind ecuaţia cinetică integrală să se determine ordinul de reacţie;
c) stabiliţi valoarea vitezei specifice (k) prin metoda grafică.

Rezolvare:

a) Se trasează graficul $p = f(t)$ şi se construieşte tangenta la $t = 3600$ s (graficul nr. 1);

b) Se substituie datele experimentale referitoare la presiune şi timp în expresia generală integrală corespunzătoare ordinului de reacţie propus. Dacă se obţin valori apropiate, ordinul propus este corect.

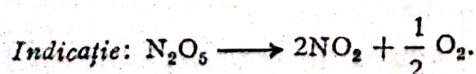
t(s)	0	1200	2400	4800	6000	8400
p(atm)	0,376	0,32	0,273	0,2	0,17	0,124
$\frac{p_0}{p}$	1	1,175	1,377	1,88	2,21	3,03
$\ln\frac{p_0}{p}$	0	0,16	0,320	0,6313	0,793	1,1086
$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	0	13,33	13,33	13,15	13,21	13,19

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p}.$$

c) Reacţia fiind de ordinul I, ecuaţia integrală liniarizată este $\ln c = \ln c_0 - kt$. Din panta dreptei obţinute se evaluează constanta de viteză k.

Se construieşte graficul: $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$ şi $k = \mathrm{tg}\,\alpha$.

4.9. Folosind datele de la problema 4.8, să se determine grafic valoarea timpului de înjumătăţire şi să se calculeze presiunea oxigenului la acest moment.



Indicaţie: $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$.

4.10. În reacţia de descompunere a pentaoxidului de diazot într-un recipient închis s-a determinat experimental că după o oră, presiunea parţială

a reactantului a scăzut de la $0,389 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$ la $0,233\ 10^5\ N \cdot m^{-2}$. Să se calculeze:

a) gradul de transformare al reactantului;

b) presiunea din recipient în acest moment.

Indicație: Din definiție *a)* $\alpha = \frac{p_0 - p_t}{p_0} = 0,4.$

b) Se calculează numărul total de moli pe baza ecuației chimice:



$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 \quad + \quad 1/2\ O_2$$

$$n_0(1-\alpha) \qquad n_0 \cdot 2\alpha \qquad n_0\frac{\alpha}{2}$$

$$n' = \left(1 - \alpha + 2\alpha + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot n_0 = \left(1 + 1,5\alpha\right) \cdot n_0$$

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{n_0(1 + 1,5\alpha)}{n_0}; \qquad p' = 0,6224 \cdot 10^5\ N/m^2.$$

4.11. Pentru reacția de descompunere a N_2O_5, $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ la $T = 313$ K. Să se determine:

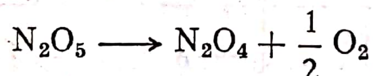
a) ordinul de reacție;

b) presiunea parțială a hipoazotidei după 10 minute, dacă presiunea inițială este $0,38 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$;

c) valoarea energiei de activare cunoscînd că valoarea factorului preexponențial $A = 4,5 \cdot 10^{13} \cdot s^{-1}$.

4.12. După 3 ore și 4 minute de la începerea reacției de descompunere a pentaoxidului de diazot în hipoazotidă și oxigen, concentrația pentaoxidului de diazot se micșorează pînă la valoarea de $2,08\ mol \cdot l^{-1}$. După 5 ore și 15 minute numărul milimolilor de N_2O_5 pe fiecare centimetru cub devine 1,910. Care este viteza medie pe intervalul de timp menționat?

4.13. Se obțin următoarele date experimentale pentru reacția de descompunere a N_2O_5 în soluție de CCl_4.



$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}\ O_2$$

t(s)	0	184	319	526	867	1198	1877
$C(mol \cdot l^{-1})$	2,33	2,18	2,08	1,67	1,36	1,11	0,72

a) Să se calculeze prin metoda grafică viteza medie la $C_M = 2\ mol \cdot l^{-1}$ și $C_M = 1,5\ mol \cdot l^{-1}$.

b) Folosind ecuația cinetică integrală și metoda grafică determinați valoarea vitezei specifice.

c) Să se verifice prin cele două metode de la punctul (*b*) că reacția are cinetică de ordin I.

d) Să se calculeze valoarea timpului de înjumătățire.

4.14. Pentru reacția $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}\ O_2$ s-au obținut următoarele date cinetice:

$C_M[mol \cdot l^{-1}]$	2	1,5	1	0,8
$v \cdot 10^3\ [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$	1,22	0,88	0,7	0,5

Să se determine prin metoda grafică valoarea vitezei specifice și ordinul reacției.

4.15. Descompunerea catalitică a apei oxigenate la $T = 298$ K este o reacție de ordinul I. Cantitatea de H_2O_2 nedescompusă se determină permanganometric. Determinați prin cele 2 metode (grafic și analitic) valoarea lui k și a timpului de înjumătățire, cunoscînd următoarele date cinetice:

t [min]	10	20	30	40	50
V_{KMnO_4} [cm³]	32	26	18	12,5	11

Indicație: Concentrația apei oxigenate este direct proporțională cu volumul soluției de $KMnO_4$ 0,05 *n*. Deci se poate scrie ecuația integrală $k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{V_t}$; V_0 se determină prin extrapolarea grafică a curbei $V = f(t)$; (prelungirea curbei trasate pînă la intersecția cu ordonata).

4.16. Un mol de substanță X se descompune catalitic în prezența vaporilor de iod, după o cinetică de ordinul I conform reacției $X \longrightarrow Y + Z$. Știind că după o oră, densitatea amestecului gazos în raport cu hidrogenul este 1,76, iar valoarea lui $k = 0{,}2231$ h^{-1} determinați substanța X formată din primele trei elemente organogene.

4.17. Cunoscînd că pentru reacția de descompunere catalizată a apei oxigenate valoarea lui $k = 2{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$, să se afle volumul de oxigen degajat după 10 minute, dacă volumul total de oxigen degajat din proba inițială este $V_f = 25$ cm³.

Indicație: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_f}{V_f - V_t}$.

4.18. O soluție de zaharoză are concentrația inițială $C_{M_0} = 1$ mol · l⁻¹. În reacția de invertire (hidroliză) se obțin următoarele date experimentale:

t [min]	0	30	120
x [moli] zaharoză invertită	0	0,2	0,36

Scrieți ecuația reacției chimice și stabiliți:

a) valoarea constantei de viteză prin metoda grafică și analitică;

b) molecularitatea și ordinul reacției;

c) după cît timp o cantitate de soluție ce conține 1 kg de zaharoză va avea numai un sfert din cantitatea inițială.

4.19. Determinați după cît timp concentrația unei soluții de zaharoză se reduce la $\frac{1}{8}$ din concentrația inițială cunoscînd că la 313 K, $t_{1/2} = 1980$ secunde.

4.20. Într-o reacție de forma $A \longrightarrow$ produși, unei creșteri de 3 ori a concentrației reactantului îi corespunde o creștere de același număr de ori a vitezei de reacție. Să se stabilească:

a) ordinul de reacție;

b) valoarea vitezei de reacție, dacă concentrația compusului $A = 0{,}1$ mol · l⁻¹ și $t_{1/2} = 693$ s.

4.21. Într-un recipient are loc deciclizarea ciclopropanului la $p_0 = 1{,}013 \cdot 10^5$ Nm^{-2} şi $T = 800$ K. Cunoscînd că $A = 2 \cdot 10^{15}$ s^{-1} şi $E_a = 271{,}7$ $kJ \cdot mol^{-1}$ să se determine:

a) viteza specifică (k);

b) concentraţia ciclopropanului după 5 minute;

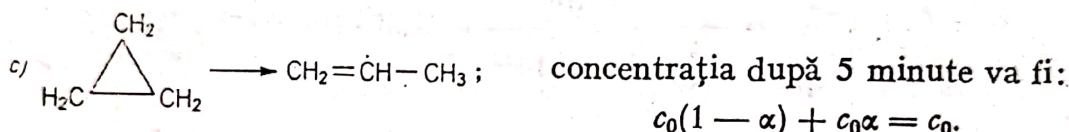
c) presiunea din recipient după 5 minute.

Rezolvare:

a) $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$; $k = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

b) $c_0 = \frac{p_0}{RT}$; $c_0 = 15{,}23 \cdot mol \cdot l^{-1}$; $\ln \frac{c_0}{c} = kt$; $\ln \frac{c_0}{c} = 0{,}222$.

$$\frac{c_0}{c} \approx 1{,}25;\ c = 12{,}184\ mol \cdot l^{-1}.$$



concentraţia după 5 minute va fi:

$$c_0(1 - \alpha) + c_0\alpha = c_0.$$

Presiunea este aceeaşi.

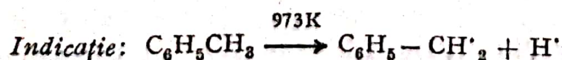
4.22. La hidroliza clorurii de terţbutil cu concentraţia iniţială de 0,05 $mol \cdot l^{-1}$ se determină după o oră concentraţia acidului clorhidric prin titrare. Ştiind că s-au consumat la titrarea a 10 cm^3 soluţie hidrolizată, 9,1 cm^3 soluţie NaOH 0,01 *n* să se determine constanta de viteză.

4.23. Dacă hidroliza în mediu bazic a compusului bromură de etil are $k = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ să se scrie ecuaţia vitezei de reacţie. Care va fi diagrama ΔG — coordonată de reacţie?

4.24. Reacţia de descompunere termică a carbonatului de zinc are o cinetică de ordin I. Determinaţi de cîte ori se reduce viteza de reacţie după 2 minute, dacă concentraţia reactantului se reduce la 20 % faţă de concentraţia iniţială, după 10 minute.

4.25. O reacţie de ordin I se caracterizează la o anumită temperatură prin $k = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Calculaţi timpul în care viteza scade cu 20 % din valoarea iniţială.

4.26. La temperatura de 973 K, constanta de viteză a descompunerii termice a toluenului este $k = 10^{-4}$ s^{-1}. Dacă $A = 2 \cdot 10^{13}$ s^{-1} să se determine energia de disociere a legăturii C—H din gruparea metil.


Indicaţie: $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{973K} C_6H_5-CH^{\cdot}_2 + H^{\cdot}$

4.27. O reacţie A ⟶ produşi are în condiţii standard $k = 5{,}35 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}. Cunoscînd că valoarea lui $E_a = 83{,}1$ $kJ \cdot mol^{-1}$ să se determine la ce temperatură concentraţia iniţială a lui A s-a redus cu 80 % după 1500 secunde.

Rezolvare:

Se calculează valoarea lui k la temperatura T_x din ecuaţia integrală; $k \sim 1{,}07 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ şi apoi se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} 5{,}35 \cdot 10^{-5} = A \cdot e^{-\frac{83{,}1}{R \cdot 298}} \\ 1{,}07 \cdot 10^{-3} = A \cdot e^{-\frac{83{,}1}{R \cdot T_x}} \end{cases} \qquad T_x \sim 337\ K$$

4.28. Analiza chimică a mineralelor de uraniu a demonstrat că 1 g uraniu se găseşte în echilibru cu $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ g radiu. Ştiind că 1 g de Ra emite $3{,}7 \cdot 10^{10}$ particule α pe secundă, să se determine:

a) constanta de dezintegrare a uraniului (λ);

b) timpul de înjumătăţire al uraniului, numit *perioadă* (T).

Rezolvare:

Ra şi U fac parte din aceeaşi serie radioactivă şi se scrie:

$$\lambda_U n_U = \lambda_{Ra} n_{Ra} \qquad n = \text{numărul de nuclee radioactive}$$

$$\lambda_{Ra} = \frac{3{,}7 \cdot 10^{10}}{\frac{1}{226} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}39 \cdot 10^{-11}\ s^{-1}$$

$$\lambda_U = \frac{1{,}39 \cdot 10^{-11} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot 238}{226} = 4{,}8 \cdot 10^{-18}\ s^{-1}$$

$$T_U = \frac{0{,}693}{\lambda_U} = 4{,}5 \cdot 10^9\ \text{ani.}$$

4.29. Care este numărul de nuclee radioactive nedezintegrate dintr-un gram de uraniu după un milion de ani?

***4.30.** Izotopul ^{14}C are $\lambda = 1{,}237 \cdot 10^{-4}$ ani^{-1}. Dacă 1 g de compus organic provenit din CO_2 atmosferic dă naştere unui număr de 16 dezintegrări pe minut, să se determine vechimea unui cărbune, dacă o probă de 2 grame produce 8 dezintegrări pe minut.

4.31. Reacţia $C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr$ are la $T = 700$ K, viteza specifică $k = 3{,}95 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Arătaţi cum variază viteza reacţiei dacă:

a) se micşorează presiunea de 2 ori,

b) se micşorează volumul de 2 ori,

c) creşte temperatura cu zece grade.

4.32. Constanta de viteză a unei reacţii de ordin I este $0{,}2\ h^{-1}$. Ce valoare are constanta de viteză, dacă temperatura creşte cu 20°C şi coeficientul de temperatură este egal cu 3.

Rezolvare:

$$n = \frac{20}{10} = 2;\ \gamma = 3;\ 3^2 = \frac{k_t + 20}{k_t};\ k_t + 20 = 9 \cdot 0{,}2 = 1{,}8\ h^{-1}.$$

4.33. O reacţie chimică are la $T = 298$ K, $k = 10^{-4}\ s^{-1}$. Să se determine valoarea constantei de viteză la 313 K, dacă $\gamma = 2$.

4.34. Într-o reacţie chimică concentraţia iniţială a reactantului este $c_0 = 1$ mol · l⁻¹. După 15 minute concentraţia devine 0,50 mol·l⁻¹; după 30 minute 0,25 mol·l⁻¹, iar după o oră devine 0,0625 mol · l⁻¹. Care este ordinul de reacţie?

***4.35.** În reacţia de hidroliză bazică a unui ester s-a determinat că după 5 minute concentraţia bazei a scăzut la $4 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹. Ştiind că concentraţiile iniţiale ale reactanţilor erau egale cu $5 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹ să se determine după cît timp scade viteza de 16 ori faţă de viteza iniţială.

4.36. Hidroliza bazică în mediu de alcool etilic a compuşilor CH_3Br şi C_2H_5Br se caracterizează prin următoarele valori ale lui k: 1 l·mol⁻¹·s⁻¹ şi $7{,}95 \cdot 10^{-2}$ l·mol⁻¹·s⁻¹. Cum explicaţi scăderea vitezei de reacţie la cel de-al doilea compus?

4.37. În reacţia de hidroliză a acetatului de propil în soluţie apoasă diluată s-a determinat că mărind concentraţia esterului de 2 ori, viteza de reacţie nu se schimbă. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice şi determinaţi:

a) ordinul reacţiei,

b) modificarea valorii $t_{1/2}$.

4.38. Pentru o reacţie chimică de ordin II de forma A ⟶ produşi, viteza iniţială de reacţie este $4 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹·min⁻¹ şi după 120 secunde este $1 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹·min⁻¹. Să se calculeze constanta de viteză a reacţiei.

Rezolvare

Din expresiile vitezei de reacţie $v = kc_A^2$ se calculează că $c_0 = 2c_t$; se determină valoarea lui k din ecuaţia integrală $\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \longrightarrow k = \frac{1}{2c_t}$. Concentraţia se calculează din ecuaţia vitezei.

4.39. Pentru reacţia de sinteză a acidului iodhidric din elemente s-a determinat constanta de viteză $k = 3 \cdot 10^{-4}$ l·mol⁻¹min⁻¹ la $T = 629$ K şi $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ l·mol⁻¹·min⁻¹ la $T = 666$ K. Să se afle:

a) valoarea constantei de viteză la 716 K;

b) coeficientul de temperatură al vitezei.

4.40. Reacţia de descompunere a acidului iodhidric în elemente se caracterizează printr-o energie de activare de $E_a = 184$ kJ şi $\ln A = 5{,}1809$. Determinaţi:

a) valoarea constantei de viteză la 629 K;

b) valoarea constantei de echilibru la aceeaşi temperatură;

c) cum se va modifica raportul constantelor de viteză (directă şi indirectă) dacă reacţia va fi catalizată.

Indicaţie: Pentru punctul (*b*) folosiţi valori din problema 4.39.

4.41. Scrieţi expresia vitezei de reacţie totală, pentru reacţia reversibilă de sinteză a acidului iodhidric şi comparaţi-o cu viteza pe care ar avea-o reacţia dacă ar fi ireversibilă. Ce metode propuneţi pentru a mări randamentul în acid iodhidric?

4.42. Reacţia de nitrare are o cinetică de ordinul II. Pentru nitrarea benzenului s-a determinat valoarea lui $k = 5 \cdot 10^{-2}$ l·mol⁻¹·min⁻¹, iar pentru

nitrarea mononitrobenzenului la 368 K, valorile constantelor de viteză pentru obţinerea celor trei izomeri sînt: $k_1 = 11{,}9 \cdot 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; $k_2 = 8{,}17 \cdot 10^{-4}\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; $k_3 = 12{,}7 \cdot 10^{-6}\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Ştiind că pentru un derivat s-a obţinut proporţia de 88 % să se stabilească:

a) expresia vitezei de reacţie;

b) care reacţie are viteza cea mai mare şi de ce?

c) procentul celorlalţi doi izomeri disubstituiţi din amestec.

Indicaţie: *b)* Se ţine cont de efectele electronice de orientare ale grupei NO_2 şi de valorile constantelor de viteză $k_m > k_o > k_p$.

c) $\frac{k_{orto}}{k_{meta}} = \frac{c\%\,orto}{c\%\,meta}$ (reacţii paralele).

4.43. Reacţia de disociere a amoniacului pe suprafaţa catalizatorului de wolfram sau a reactorului, are o cinetică de ordin zero. Cum explicaţi acest fapt? Care este expresia vitezei de reacţie?

4.44. Să se determine expresia vitezei de reacţie şi dimensiunile lui k pentru reacţia de sinteză a acidului bromhidric din elemente ştiind că:

a) dacă într-un amestec echimolar de hidrogen şi brom se adaugă o cantitate de hidrogen egală cu jumătate din cantitatea totală de reactanţi, viteza de reacţie creşte cu 100 %;

b) dacă se adaugă la amestecul iniţial o cantitate de brom astfel ca presiunea din recipient să fie de 2,5 ori mai mare, viteza de reacţie creşte de 2 ori.

4.45. O cantitate de cupru reacţionează cu acid azotic şi gazul degajat cu $\rho = 1{,}339$ kg/m³, introdus rapid într-un recipient de cinci litri ce conţine oxigen la $T = 300$ K şi $p = 2{,}492 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$, măreşte presiunea la $4{,}59 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$. După un timp de reacţie presiunea a scăzut la $3{,}289 \cdot 10^{-5}\ N \cdot m^{-2}$. Să se determine:

a) presiunea parţială a oxigenului la timpul t;

b) de cîte ori ar fi fost mai mare viteza de reacţie dacă volumul gazului degajat ar fi fost 8,96 l (c.n) şi volumul oxigenului din recipient 22,4 l (c·n)?

c) mecanismul reacţiei de oxidare dacă se cunoaşte coeficientul de temperatură negativ.

4.46. Pentru reacţia $2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$, păstrîndu-se concentraţia hidrogenului constantă se obţin următoarele date experimentale:

$p_{NO} \cdot 10^3 [N \cdot m^{-2}]$	47,8	40	23
viteza v $[N \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$	200	137,3	46,67

Dacă se păstrează concentraţia oxidului constantă, dublînd concentraţia hidrogenului se dublează şi viteza de reacţie. Să se stabilească expresia vitezei de reacţie şi ordinul total de reacţie.

4.47. Reacţia de sinteză clorofiliană $CO_2 + H_2O \longrightarrow \frac{1}{6} C_6H_{12}O_6 + O_2$ cu sensibilizator fotochimic — clorofila — necesită 522,5 $kJ \cdot mol^{-1}$. Dacă cuanta de lumină absorbită de clorofilă are 167,2 $kJ \cdot mol^{-1}$ să se determine randamentul cuantic.

Indicație: $\Psi = \frac{\text{numărul moleculelor transformate}}{\text{numărul cuantelor absorbite}}$

4.48. Randamentul cuantic al clorurării metanului este $\sim 10^4$. Ce mecanism propuneți pentru această reacție? Care va fi lungimea de undă a cuantei de lumină absorbită, dacă $\epsilon_{Cl-Cl} = 239,5 \ kJ \cdot mol^{-1}$ și $\epsilon_{C-H} = 413,8 \ kJ \cdot mol^{-1}$.

4.49. Randamentul cuantic al formării ozonului este 3 și al descompunerii HBr este 2. Scrieți mecanismul celor două reacții.

4.50. Cea mai importantă proprietate a catalizatorilor se explică prin micșorarea energiei de activare. Pentru reacția $HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$ la temperatura de 473 K, $E_a = 188$ kJ, iar în prezența sticlei $E_a = 102,41$ kJ. Calculați de cîte ori este mai mare viteza reacției catalizate.

4.51. Randamentul la sinteza amoniacului depinde de compoziția catalizatorului.

Compoziția			Randament NH_3%
FeO	Al_2O_3	K_2O	
100	0	0	5,5
98,8	0	1,2	3,34
98,69	1,31	0	9,35
98,69	1,05	0,26	13,85

Explicați creșterea activității catalizatorului.

4.52. Ce suprafață activă (m^2/g) are catalizatorul Nichel-Raney, dacă el adsoarbe 56 cm^3 (c.n.) azot în strat unimolecular, știind că o moleculă de azot ocupă o suprafață de 16,2 $Å^2$. Care este compoziția procentuală a aliajului, dacă la dizolvarea a 1,2855 g aliaj Ni—Al în soluție de NaOH se degajă 504 cm^3 hidrogen.

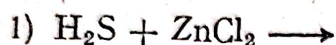
4.53. Școala de chimie românească și-a adus contribuții valoroase în domeniul catalizei. Exemplificați prin enumerarea a patru procese catalitice importante cunoscute.

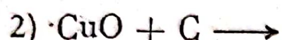
5. TIPURI DE REACȚII CHIMICE

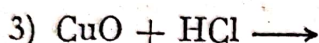
5.1. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

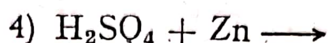
REACȚII REDOX

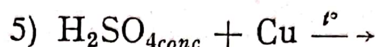
5.1.1. *a)* Realizînd practic transformările de mai jos, scrieți corect ecuațiile reacțiilor chimice:

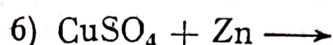

1) $H_2S + ZnCl_2 \longrightarrow$


2) $CuO + C \longrightarrow$


3) $CuO + HCl \longrightarrow$


4) $H_2SO_4 + Zn \longrightarrow$


5) $H_2SO_{4conc} + Cu \xrightarrow{t^\circ}$


6) $CuSO_4 + Zn \longrightarrow$


7) $Cu + HNO_3 \longrightarrow$

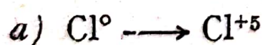
b) Completați tabelul:

Nr. ecuației	Tipul reacției	Reacții redox		E°
		Proces reducere	Proces oxidare	
1) ⋮	....	....	....	....

c) Care din reacțiile de mai sus demonstrează caracterul de metal activ sau inactiv al celor două metale?

d) Dintre reacțiile redox, care se desfășoară cu viteză de reacție cea mai mare?

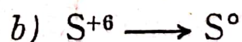
5.1.2. Să se specifice care din transformările cu mai jos reprezintă procese de oxidare sau de reducere, indicîndu-se numărul electronilor transferați:

a)

$Cl^\circ \longrightarrow Cl^{+5}$


$Cl^{+5} \longrightarrow Cl^{-1}$


$Cl^\circ \longrightarrow Cl^{-1}$


$Cl^{-1} \longrightarrow Cl^\circ$

b)

$S^{+6} \longrightarrow S^\circ$


$S^\circ \longrightarrow S^{-2}$


$S^\circ \longrightarrow S^{+4}$

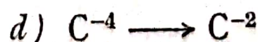

$S^{+4} \longrightarrow S^{+6}$

c)

$Fe^\circ \longrightarrow Fe^{+3}$


$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$


$Fe^{+3} \longrightarrow Fe^\circ$

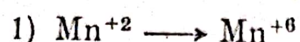
d)

$C^{-4} \longrightarrow C^{-2}$


$C^{-4} \longrightarrow C^{+2}$


$C^{+2} \longrightarrow C^\circ$

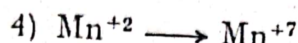

$C^{-2} \longrightarrow C^{-1}$.

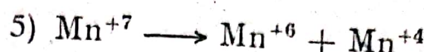
5.1.3. Scrieţi ecuaţiile proceselor redox în care au loc transformările:


1) $Mn^{+2} \longrightarrow Mn^{+6}$


2) $Mn^{+7} \longrightarrow Mn^{+4}$


3) $Mn^{+7} \longrightarrow Mn^{+2}$


4) $Mn^{+2} \longrightarrow Mn^{+7}$

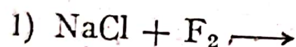

5) $Mn^{+7} \longrightarrow Mn^{+6} + Mn^{+4}$

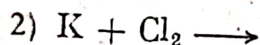
5.1.4. Caracterul oxidant al nemetalelor este determinat de structura electronică şi corelat cu valoarea electronegativităţii X şi a potenţialului standard $\varepsilon°$.

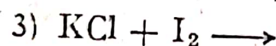
a) Arătaţi cum variază caracterul oxidant al nemetalelor din perioada a 2-a.

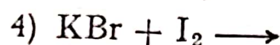
b) Explicaţi stabilitatea ionilor formaţi de aceste nemetale scriind reacţia de hidroliză a sărurilor de sodiu şi a carburii de aluminiu.

5.1.5. Halogenii se pot obţine prin reacţia de dezlocuire ce are la bază reactivitatea diferită a acestor substanţe. Care din transformările exprimate prin ecuaţiile de mai jos sînt posibile? Care dintre aceste transformări are viteza de reacţie cea mai mare?


1) $NaCl + F_2 \longrightarrow$


2) $K + Cl_2 \longrightarrow$


3) $KCl + I_2 \longrightarrow$


4) $KBr + I_2 \longrightarrow$


5) $CaF_2 + Cl_2 \longrightarrow$

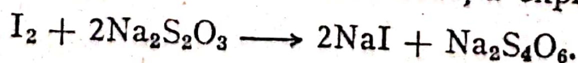
5.1.6. Într-o eprubetă introduceţi 1 ml soluţie de KBr; 1 ml soluţie de KI, 1 ml soluţie de iodoform (sau CCl_4) şi adăugaţi treptat apă de clor. Explicaţi schimbarea culorii stratului de iodoform corelînd acest fapt cu viteza de reacţie.

Rezolvare: La început este dezlocuit I_2 fiind mai puţin reactiv (culoare violet). $E° = 1,36 - 0,53 = 0,83$ V

Pe urmă se dezlocuieşte Br_2 : $E° = 1,36 - 1,06 = 0,3$ V. Viteza de reacţie este mult mai mică în reacţia $2KBr + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + Br_2$.

5.1.7. Fluorul se obţine din KHF_2 uscată şi topită în celulă electrolitică de cupru. Cunoscînd valoarea potenţialului standard, arătaţi care este oxidantul ce poate dezlocui fluorul din săruri?

5.1.8. În chimia analitică cantitativă, o titrare foarte exactă se realizează prin metoda iodometrică, datorită sensibilităţii reacţiei dintre iod şi indicatorul amidon, cînd se formează un compus de incluziune intens colorat în albastru. Principiul metodei are la bază reacţia exprimată prin ecuaţia:

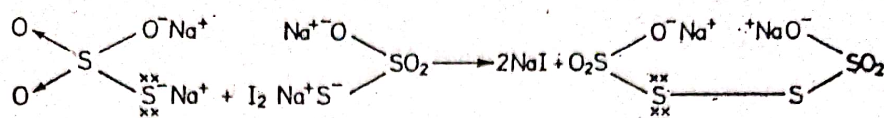

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

a) Determinaţi echivalentul iodului şi al tiosulfatului de sodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), scriind sistemul redox.

b) Ce cantitate de tiosulfat de sodiu se va cîntări pentru a prepara 1 l soluţie 0,1 *N*?

c) Cunoscînd valorile potenţialelor standard $\varepsilon^0_{I_2/2I^-} = 0,53$ V şi $\varepsilon^0_{S_4O_6^{-2}/S_2O_3^{2-}} = 0,22$ V, calculaţi E° al reacţiei şi arătaţi dacă reacţia este totală.

Rezolvare



Își schimbă N.O. atomii de sulf subliniați:

$N.O._{(S)} = 6 - (4+1+2) = -1$ (atomul de sulf din membrul I)

$N.O._{(S)} = 6 - (4+1 \cdot 2) = 0$ (atomul de sulf din membrul II)

$$2\,S^{-1} \xrightarrow{-1 \cdot 2e^-} 2\,S^{\circ} \qquad E_{tiosulfat} = \frac{M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}{2} = 248$$

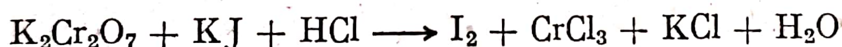
$$I_2^0 \xrightarrow{+2e^-} 2\,I^{-1} \qquad E_{I_2} = \frac{127 \cdot 2}{2} = 127$$

b) Se cîntăresc $0{,}1 \cdot 248 = 24{,}8$ g.

c) $E^{\circ} = 0{,}53 - 0{,}22 = 0{,}31$ V. Reacția este totală fiind $> 0{,}3$ V.

***5.1.9.** Într-un balon cotat de 250 cm³ se introduc 5 g perhidrol, și se aduce la semn cu apă distilată. Se ia o probă de 25 cm³ de soluție, căreia i se adaugă iodură de potasiu și acid sulfuric. Iodul liber se titrează cu 8,67 cm³ soluție de tiosulfat de sodiu al cărui titru $T = 0{,}2482$ g/cm³. Să se calculeze conținutul procentual de peroxid de hidrogen în perhidrolul analizat.

5.1.10. În multe analize, iodul este pus în libertate din iodură de potasiu cu substanță titrimetrică oxidantă conform ecuației reacției:



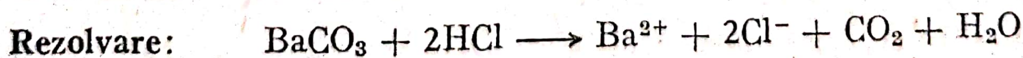
$$K_2Cr_2O_7 + KJ + HCl \longrightarrow I_2 + CrCl_3 + KCl + H_2O$$

a) Egalați ecuația reacției de mai sus.

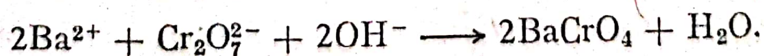
b) Calculați valoarea f.e.m. E° pentru această reacție, explicînd de ce este necesar să se lase flaconul iodometric acoperit cu dop 10—15 minute de la amestecarea reactivilor și apoi se titrează iodul cu soluție titrată de tiosulfat.

c) Calculați echivalentul dicromatului de potasiu.

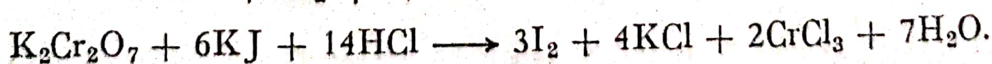
5.1.11. O probă de 1 g de carbonat de bariu se dizolvă în acid clorhidric. După îndepărtarea CO_2 prin fierbere, se precipită bariu sub formă de cromat prin adăugarea a 50 cm³ soluție 1 *n* dicromat de potasiu la *p*H bazic. Se filtrează cromatul de bariu și în filtrat se adaugă iodură de potasiu și acid clorhidric pentru determinarea excesului de dicromat de potasiu. Iodul pus în libertate se titrează cu 30 cm³ soluție de tiosulfat de sodiu 1 *n*. Determinați puritatea carbonatului de bariu.



Rezolvare: $BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^- + CO_2 + H_2O$



$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2BaCrO_4 + H_2O.$$



$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl \longrightarrow 3I_2 + 4KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O.$$

$$\frac{E_{K_2Cr_2O_7}}{E_{I_2}} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{m_{I_2}}; \qquad \frac{E_{K_2Cr_2O_7}}{E_{tiosulfat}} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{V \cdot T};$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = 1{,}47\ g; \qquad E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294}{6} = 49,$$

masa de $K_2Cr_2O_7$ ce precipită $Ba^{2+} = \frac{50 \cdot 49}{1000} - 1{,}47 = 0{,}98$ g, deci $\frac{0{,}98}{294}$ echivalenţi.

Dacă numărul de echivalenţi de dicromat de K şi $BaCO_3$ sînt egali, atunci procentul va fi: $\frac{0{,}98 \cdot 197}{294} \cdot 100 = 65{,}66\%$.

5.1.12. Determinaţi cantitatea de acid sulfuric 98% ce se poate obţine prin arderea unei tone de pirită de puritate 80%, dacă cenuşa piritică mai conţine 6% pirită nearsă şi impurităţile sînt nevolatile. Discutaţi toate reacţiile redox specificînd natura oxidantului.

***5.1.13.** Se arde o tonă de pirită ce conţine 40% impurităţi. Cunoscînd că randamentele parţiale pentru reacţia de prăjire şi de conversie a dioxidului de sulf sînt 80% şi 98% să se determine cantitatea obţinută de acid sulfuric cu 20% SO_3 (oleum).

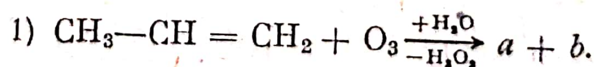
5.1.14. Avînd ca materii prime aer şi apă, arătaţi toate fazele de obţinere a substanţei cu formula procentuală N = 35%, O = 60%, H = 5%, substanţă ce reprezintă un important îngrăşămînt chimic. Realizaţi o schemă ce cuprinde scara numerelor de oxidare ale atomului de azot în toate fazele procesului.

***5.1.15.** Într-o instalaţie de sinteză a amoniacului se introduc 896 m^3 amestec de hidrogen şi azot în proporţie stoechiometrică. Ştiind că în amestecul gazos obţinut după reacţie se găsesc 25% procente molare de amoniac, să se determine randamentul reacţiei de sinteză şi volumul de aer (20% O_2) necesar oxidării catalitice a amoniacului, dacă se foloseşte un exces de 10% aer (procent volumic).

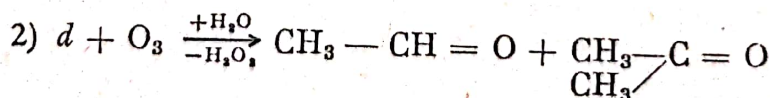
5.1.16. Ozonul este un compus puternic endoterm, descompunîndu-se uşor conform reacţiei: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + [O]$.

Discutaţi reacţia de oxidare a sulfurii negre de plumb, ştiind că se obţine un compus alb cristalin.

5.1.17. Discutaţi reacţiile redox şi aranjaţi compuşii carbonilici rezultaţi în ordinea creşterii caracterului oxidant. Care din aceşti compuşi pot fi oxidaţi de reactivul Fehling?



$$1)\ CH_3{-}CH = CH_2 + O_3 \xrightarrow[-H_2O_2]{+H_2O} a + b.$$



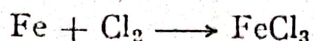
$$2)\ d + O_3 \xrightarrow[-H_2O_2]{+H_2O} CH_3 - CH = O + (CH_3)_2C = O$$

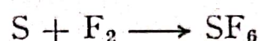
5.1.18. Un volum de 12,3 l oxigen (c.n.) se supune ozonizării şi se obţine un amestec de gaze ce conţine 5% ozon. Să se determine:

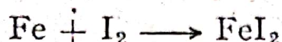
a) volumul de ozon obţinut;

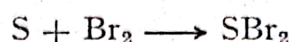
b) volumul de soluţie de KI 2 *n* ce este oxidat de ozonul format.

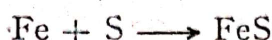
5.1.19. Explicați reacțiile următoare ținînd cont de tăria oxidantului:


$Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3$


$S + F_2 \longrightarrow SF_6$


$Fe + I_2 \longrightarrow FeI_2$


$S + Br_2 \longrightarrow SBr_2$


$Fe + S \longrightarrow FeS$

5.1.20. Explicați variația tăriei caracterului oxidant în seria acizilor HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 ținînd cont de:

a) electronegativitatea și raza atomică a atomului central;

b) tipul legăturilor chimice din formula structurală a acidului;

c) stabilitatea termică a anhidridelor respective.

Propuneți un experiment reprezentativ pentru a ilustra concluzia obținută.

5.1.21. Se diluează la balon cotat de 250 cm³, 200 g soluție de acid HA de concentrație 31,5%. O probă de 10 cm³ soluție de acid din balonul cotat se neutralizează cu 10 cm³ soluție de NaOH 4*n*.

Un volum de 25 cm³ soluție de acid din balonul cotat reacționează cu o cantitate de metal ce conține $2258{,}625 \cdot 10^{19}$ atomi.
Știind că metalul este caracterizat de $\varepsilon^\circ = +0{,}34$ V, determinați:

a) acidul HA;

b) echivalentul acidului în reacția redox;

c) regula generală pentru calcularea echivalentului unei substanțe ce participă în 2 reacții consecutive.

5.1.22. Explicați de ce sărurile oxiacizilor sînt mult mai stabile ca acizii respectivi și pentru a-și manifesta caracterul oxidant trebuie încălzite.

Arătați care din următoarele săruri vor avea caracter oxidant?

— Carbonat de natriu
— Azotat de natriu
— Sulfat de natriu
— Clorat de potasiu
— Fosfat de potasiu
— Permanganat de potasiu

Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare.

5.1.23. Praful de pușcă conține 75% KNO_3, 12,5% S pulbere și 12,5% C. Știind că acțiunea sa se datorește unui volum mare de gaze, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

***5.1.24.** Un volum de 6,72 l (c.n.) amestec gazos compus din două substanțe A și B, barbotat prin soluție de NaOH, formează un amestec de săruri care recristalizate din soluție, dau la încălzire același compux X și 0,5 l oxigen. Determinați compoziția molară a amestecului de gaze, dacă substanța A conține 53,33% oxigen și prin oxidare formează substanța B cu 69,56% oxigen, iar un amestec echimolar de substanță A și dioxid de carbon are densitatea în raport cu hidrogenul $d_{H_2} = 18{,}5$. Din aceste reacții care se numește reacție de disproporționare?

5.1.25. Se descompune termic azotatul unui metal monovalent obținîndu-se 5,4 g reziduu și 1,68 dm³ amestec de gaze în raport molar de 1 : 2. Determinați prin calcul:

a) masa azotatului,

b) masa moleculară medie a amestecului gazos.

5.1.26. Aceeași cantitate de substanță de forma abc_3 se folosește în laborator la prepararea a două gaze. Să se determine raportul volumic al acestora, dacă numerele atomice ale celor trei elemente satisfac relațiile:

$$\begin{cases} Z_1 - Z_2 = 2 \\ Z_2 - Z_3 = 9 \\ (Z_2 + Z_3) - Z_1 = 6. \end{cases}$$

5.1.27. Folosind substanțele: carbonat de sodiu, azotat de natriu, clorură de crom (III) realizați transformarea redox: $Cr^{+3} \longrightarrow Cr^{+6}$, specificînd culoarea compușilor la cele două stări de oxidare diferite și natura oxidantului

5.1.28. Se produce detonația unei cantități de azotat de amoniu cu masa de 1 kg într-o incintă cu un volum de 2 l. Dacă temperatura este de 1773 K, care va fi presiunea gazelor rezultate?

5.1.29. Scrieți cele trei procese redox ce pot avea loc în urma interacțiunii dintre K_2CrO_4, $FeCl_2$, H_2SO_4.

5.1.30. Un amestec de alcan și alchenă cu același număr de atomi de carbon are densitatea în raport cu hidrogenul $d_{H_2} = 28,8$, iar presiunile parțiale ale componentelor sînt respectiv 4:1. Dacă amestecul este oxidat de 200 cm³ soluție $K_2Cr_2O_7$ $2n$ și alchena prezintă 2 diastereoizomeri să se determine:

a) cele 2 semicupluri redox;

b) compoziția procentuală masică a amestecului.

Rezolvare:

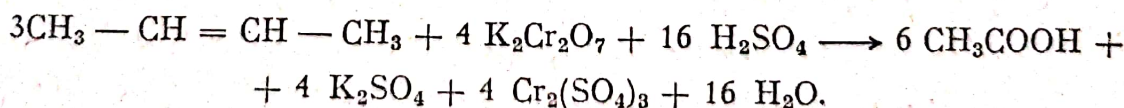
a) determinarea celor 2 componente:

$$M_{C_nH_{2n+2}} = 14n + 2; \quad \frac{(14n+2)\cdot x_1 + 14n\cdot x_2}{(x_1+x_2)\cdot 2} = 28,8.$$

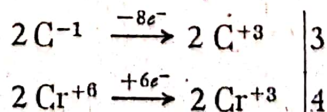
$$M_{C_nH_{2n}} = 14n$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{4}{1} \quad \frac{(14n+2)\cdot 4x_2 + 14n\cdot x_2}{10\,x_2} = 28,8; \quad n = 4$$

Cele două hidrocarburi sînt C_4H_{10}; C_4H_8; butena 2 prezintă izomerie geometrică.



$$3CH_3-CH=CH-CH_3 + 4\,K_2Cr_2O_7 + 16\,H_2SO_4 \longrightarrow 6\,CH_3COOH + 4\,K_2SO_4 + 4\,Cr_2(SO_4)_3 + 16\,H_2O.$$



$$2C^{-1} \xrightarrow{-8e^-} 2C^{+3} \quad | 3$$
$$2Cr^{+6} \xrightarrow{+6e^-} 2Cr^{+3} \quad | 4$$

200 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ conține 0,4 E, deci $\frac{0,2}{3}$ moli. Din ecuație rezultă că numărul de moli de alchenă este 0,05; numărul de moli de alcan va fi 0,2 moli. $C_{alcan} = 80,55\%$.

*5.1.31. O probă ce cîntărește 0,3 g și conține un amestec de clorură de sodiu și iodură de sodiu, necesită pentru precipitare 30 cm^3 soluție 0,1 *n* $AgNO_3$. Se ia o probă identică de amestec și se tratează cu soluție acidă de dicromat de potasiu încălzindu-se apoi pentru eliminarea vaporilor formați. Soluției rămase îi sînt necesari doar 20 cm^3 soluție de $AgNO_3$ 0,1 *n* pentru precipitare. Să se calculeze procentul de clorură și iodură de sodiu din probă.

5.1.32. Reacția vulcanului constă în descompunerea termică a unui dicromat de forma $X_2Cr_2O_7$. Scrieți ecuația reacției chimice știind că 5,04 g dicromat formează ca reziduu solid 3,04 g oxid metalic verde și 448 cm^3 gaz diatomic și apă. Determinați:

a) natura dicromatului;

b) procesul redox.

5.1.33. Aceeași cantitate de clorat de potasiu, permanganat de potasiu și dicromat de potasiu se folosește pentru obținerea clorului.

Determinați raportul volumelor de clor obținute.

5.1.34. Permanganatul de potasiu este oxidant atît în soluție acidă cît și în soluție neutră sau alcalină.

a) Cunoscînd valorile potențialelor standard, explicați de ce se folosește permanganometria în mediul acid.

b) Care este echivalentul $KMnO_4$ în mediul acid?

c) Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare reacțiilor de dozare a următoarelor substanțe: sulfiți, azotiți, $FeCl_2$, H_2O_2.

5.1.35. Pentru stabilirea concentrației unei soluții de permanganat se folosește adesea acidul oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).

a) Scrieți ecuația reacției chimice și calculați f.e.m. știind că pentru sistemul reducător $E° = 0,5$ V.

b) Calculați echivalentul chimic al acidului oxalic.

c) Explicați de ce este necesară încălzirea soluției de acid oxalic.

5.1.36. Un amestec de sulfat de Fe (II) și sulfat de Fe (III) ce cîntărește 2 g, se acidulează cu H_2SO_4 4 *n* și se titrează cu 50 cm^3 soluție de $KMnO_4$ 0,1 *n*. Dacă aceeași cantitate de soluție de analizat se tratează la cald cu acid sulfuric și zinc, după răcire, soluția se titrează cu 100 cm^3 soluție de $KMnO_4$ 0,1 *n*. Determinați compoziția cantitativă a Fe^{2+} și Fe^{3+} din amestec, precum și puritatea amestecului de săruri.

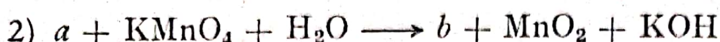
*5.1.37. Prin dizolvarea a 3,52 g amestec de săruri ce conțin același anion și același cation în stări de oxidare diferite se formează o soluție care precipită la tratarea cu soluție de $BaCl_2$. Soluția amestecului de săruri, tratată în prealabil cu acid fosforic, reacționează cu 100 cm^3 soluție de $KMnO_4$ 0,1 *n*. Determinați compoziția calitativă și cantitativă a amestecului.

5.1.38. Soluția obținută prin dizolvarea a 2 g sideroză în acid sulfuric, reacționează cu 20 cm^3 soluție de $KMnO_4$ cu $T = 0,0158$ g/cm^3. Calculați puritatea siderozei.

5.1.39. Avînd la masa de lucru substanțele: sulfit de sodiu, permanganat de potasiu, acid clorhidric, clorură de bariu, arătați cum se poate obține sulfat de bariu. Specificați agentul oxidant.

5.1.40. Se dă șirul reacțiilor de mai jos:


1) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow a + Ca(OH)_2$


2) $a + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow b + MnO_2 + KOH$


3) $b + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + d + K_2SO_4 + H_2O$.

Să se determine:

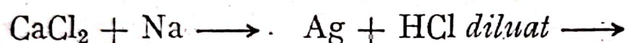
a) substanțele notate cu litere: *a* ... *d*;

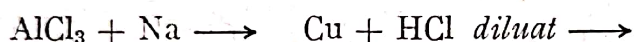
b) discutarea redox a reacțiilor (2) și (3);

c) puritatea carbidului, dacă s-au folosit 7 g carbid, iar în reacția (3) sînt necesari 200 cm^3 soluție 1 *n* $KMnO_4$.

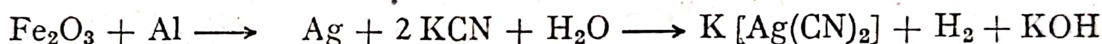
5.1.41. Explicați cu ajutorul valorilor electronegativității și a potențialelor standard caracterul reducător al metalelor.
Aranjați metalele: Al, Pb, K, Fe, Zn, Ag, Cu, Au, Na în ordinea creșterii caracterului reducător.

5.1.42. Argumentați în două moduri care din următoarele reacții sînt posibile.


$CaCl_2 + Na \longrightarrow$ $\quad$ $Ag + HCl$ *diluat* $\longrightarrow$


$AlCl_3 + Na \longrightarrow$ $\quad$ $Cu + HCl$ *diluat* $\longrightarrow$


$NaCl + Al \longrightarrow$ $\quad$ $Cu + HCl$ *conc.* $\longrightarrow H[CuCl_2] + H_2$


$Fe_2O_3 + Al \longrightarrow$ $\quad$ $Ag + 2\,KCN + H_2O \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + H_2 + KOH$

b) Explicați posibilitatea metalelor inactive de a se dizolva în HCN, acid foarte slab.

5.1.43. Cunoscînd activitatea metalelor și proprietățile lor, determinați metalul din informațiile de mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

1) Nu se dizolvă în acizi diluați, dar se dizolvă în acid sulfuric concentrat. Soluția obținută în prezența amoniacului formează o colorație albastră datorită unei combinații complexe.

2) Nu se dizolvă în H_2SO_4 mai concentrat de 80 %, dar se dizolvă în H_2SO_4 diluat. Soluția obținută la dizolvare tratată cu NaOH dă un precipitat alb floconos, care adsorbind oxigenul din aer devine roșu-brun.

3) Nu se dizolvă în acizi diluați, dar se dizolvă în H_2SO_4 concentrat. Soluția obținută precipită cu soluția de acid clorhidric un compus alb-brînzos ce se dizolvă în amoniac.

4) Arde în aer cu flacără verde-albăstruie, dînd un oxid folosit ca pigment și care se mai poate forma și prin reacția metalului respectiv cu vaporii de apă. Se dizolvă în acizi diluați, dar și în baze concentrate, degajînd hidrogen.

5) Arde în aer dînd o lumină puternică și reacționează cu apa numai la încălzire.
Soluția clorurii metalului tratată cu fosfat disodic în mediu amoniacal formează un precipitat care prin calcinare dă un compus foarte stabil din clasa pirofosfaților.

6) Numai pulberea metalului se oxidează, reacția fiind puternic exotermă ($\Delta H = -1\,684{,}54\ kJ \cdot mol^{-1}$). Reacționează cu apa numai activat cu săruri de mercur și baza sa are caracter amfoter. Nu reacționează deloc cu acidul azotic.

7) Foițe subțiri ale metalului reacționează la 473 K cu clorul, formînd ace roșii, care hidrolizează ușor, dînd o soluție roșie-brună. Dacă clorura se dizolvă în acid clorhidric se obține cea mai stabilă combinație a metalului sub formă de ace lungi galbene.

5.1.44. Se supun transformării în calaican ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 5 g de Fe de puritate 80 %. Dacă s-au obținut 13,9 g produs de reacție să se determine:

a) randamentul reacției;

b) volumul de acid sulfuric 30 % (ρ = 1,22 kg/dm^3) necesar transformării;

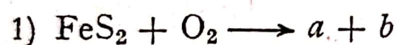
c) volumul de apă necesar diluării soluției de H_2SO_4 98 % pentru a se forma soluția de H_2SO_4 30 %.

5.1.45. O probă dintr-un aliaj echimolar este formată din 30 % metal divalent și fier.

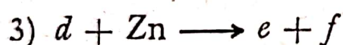
Dacă proba se tratează cu acid sulfuric concentrat se degajă 672 cm^3 hidrogen. Să se determine metalul și masa probei de aliaj.

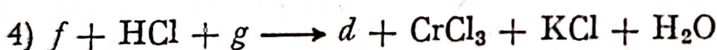
5.1.46. Se prepară o soluție de acid sulfuric prin amestecarea a 200 cm^3 soluție de H_2SO_4 49 % (ρ = 1,385 kg/dm^3) cu 100 cm^3 soluție de H_2SO_4 0,2 *n*. Soluția obținută reacționează cu 400 cm^3 soluție de NaOH 10 % (ρ = 1,109 kg/dm^3). Dacă excesul de acid dizolvă o cantitate de metal X ce intră în compoziția alamei, iar sulfura sa intră în compoziția pigmentului litopon, să se determine numărul de electroni ce-au participat la reacția de oxidare.

5.1.47. Se dă șirul reacțiilor de mai jos:


1) $FeS_2 + O_2 \longrightarrow a + b$


2) $a + HCl \longrightarrow d + H_2O$


3) $d + Zn \longrightarrow e + f$


4) $f + HCl + g \longrightarrow d + CrCl_3 + KCl + H_2O$

Se cere:

a) formulele substanțelor notate cu litere;

b) substanțele cu caracter reducător din fiecare proces redox;

c) puritatea piritei, dacă în transformarea 4) s-au consumat 100 cm^3 soluție decinormală de substanță g, iar proba de pirită cîntărea 2 g.

5.1.48. Enumerați 3 nemetale cu caracter reducător și comparați valoarea electronegativității acestora cu cea a nemetalelor cu caracter oxidant.

5.1.49. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice în care nemetalul carbon își manifestă caracterul reducător în procesele:

a) obținerea metalului Pb din galenă;

b) obținerea P_4 din $Ca_3(PO_4)_2$;

c) obținerea tetraclorurii de siliciu din dioxid de siliciu.

5.1.50. Scrieți ecuațiile chimice ale celor 3 transformări ce reflectă caracterul reducător al hidrogenului și în care produșii de reacție să fie: cupru, alcool metilic, sulf.

5.1.51. Se supun calcinării 1,4 g amestec, compus din două substanțe simple și se formează o singură substanță X. Substanța X la dizolvarea în

soluție de acid clorhidric degajă 0,56 l (c.n.), gaz ce înegrește hîrtia de filtru îmbibată cu soluție de acetat de plumb. Aceeași cantitate de amestec reacționînd cu soluție de HCl degajă 0,56 l gaz (c.n.). Determinați compoziția calitativă și cantitativă a amestecului.

Rezolvare.

Dacă se formează o singură substanță X, înseamnă că cele două substanțe se găsesc în raport stoechiometric. Înegrirea hîrtiei duce la concluzia că acest gaz este H_2S. Se calculează masa de sulf: $m_S = \frac{0,56}{22,4} \cdot 32 = 0,8$ g, deci 0,6 g este masa de metal din amestec. Masa atomică a metalului:

$$E_M = \frac{16 \cdot 0,6}{0,8} = 1,2; \quad A_M = \frac{0,6}{\frac{0,56}{22,4}} = 24;$$

metalul este Mg; $C_{Mg} = 42,857\%$.

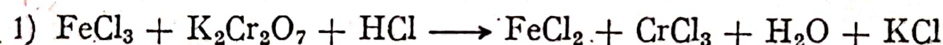
5.1.52. Un amestec de magneziu și sulf ce cîntărește 5 g se calcinează. Noul amestec format, tratat cu o soluție de HCl degajă 2,8 l (c.n.) amestec de gaze. Determinați compoziția masică a amestecului inițial.

5.1.53. Care din acizii sulfului are caracterul reducător cel mai puternic?

a) Dacă în lava vulcanică se găsește acest acid și SO_2 scrieți reacția redox care arată formarea depozitelor de sulf în munții de origine vulcanică.

b) Scrieți cele 3 ecuații ale reacțiilor redox în care acidul este oxidat de: 1) permanganat de potasiu; 2) de acidul cu raportul masic H : S : O = = 1:16:32; 3) de halogenul ce formează un ion cu configurația electronică $1s^2 ... 5p^6$.

5.1.54. *a)* Argumentați în 2 moduri care din reacțiile de mai jos este posibilă:


1) $FeCl_3 + K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow FeCl_2 + CrCl_3 + H_2O + KCl$


2) $FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow FeCl_3 + CrCl_3 + H_2O + KCl$

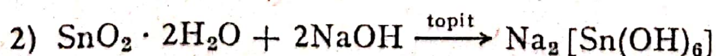
b) Scrieți sistemul redox pentru reacția posibilă specificînd reducătorul.

c) Pe baza structurilor electronice ale ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} explicați stabilitatea acestora și caracterul lor oxidant sau reducător.

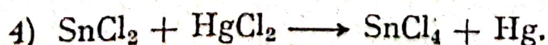
d) Explicați cum se poate stabiliza o soluție de clorură de Fe (II).

5.1.55. Pentru identificarea Sn din compoziția unui bronz sînt necesare procesele redate prin ecuațiile:


1) $(Cu + Sn) + HNO_3 + H_2O \longrightarrow \underline{SnO_2 \cdot 2H_2O}\downarrow + a + NO + H_2O$


2) $SnO_2 \cdot 2H_2O + 2NaOH \xrightarrow{topit} Na_2[Sn(OH)_6]$


3) $Na_2[Sn(OH)_6] + HCl + Mg \longrightarrow SnCl_2 + NaCl + H_2O + MgCl_2$


4) $SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg.$

a) Aplicaţi legea conservării atomilor pentru ecuaţiile de mai sus.

b) Specificaţi reducătorii din transformările redox.

c) Explicaţi tendinţa trecerii $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$ prin stabilitatea celor 2 ioni.

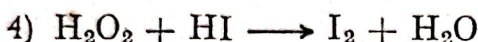
5.1.56. *a)* Daţi 3 exemple de substanţe ce pot acţiona şi ca oxidanţi şi ca reducători.

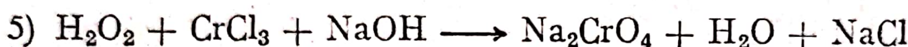
b) Determinaţi caracterul oxidant sau reducător al apei oxigenate în transformările:

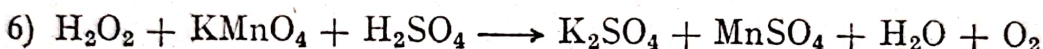

1) $Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + Ag$


2) $H_2O_2 + PbS \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$


3) $H_2O_2 + HNO_2 \longrightarrow H_2O + HNO_3$


4) $H_2O_2 + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$


5) $H_2O_2 + CrCl_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O + NaCl$


6) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + O_2$

NOŢIUNI DE ELECTROCHIMIE

Breviar

A. Pila galvanică reprezintă dispozitivul în care se obţine energie electrică din energie chimică datorită unei reacţii redox.

Funcţionarea unei pile se bazează pe capacitatea diferită de a se oxida sau reduce a cuplurilor redox; puterea oxidantă sau reducătoare a acestora este redată prin valoarea potenţialului standard de electrod ε^0. După recomandările IUPAC, valorile sînt date numai pentru reacţiile de reducere respective.

$$(\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}).$$

Celula galvanică este alcătuită din doi electrozi. *Potenţialul* unei celule galvanice se mai numeşte *tensiune electromotoare a pilei*; se notează cu E şi reprezintă însumarea algebrică a celor două potenţiale de electrod.

$$E = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \qquad (1)$$

În condiţii standard (activitatea tuturor speciilor egală cu unitatea)

$$E^0 = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_-$$

Dacă activităţile ($a = f \cdot c$) sînt diferite de unitate, atunci pentru un cuplu redox oarecare:


$$n \text{ Ox} + Ze^- \rightleftharpoons m \text{ Red}$$

valoarea potenţialului de electrod ε este dată de relaţia lui N e r n s t:

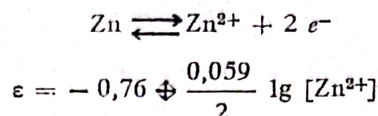
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^n}{[\text{Red}]^m} \qquad (2)$$

R — constanta gazelor = 8,31 J/grad . mol
T — temperatura absolută K
F — numărul lui F a r a d a y (96 500 C/val)
[Ox] şi [Red] — concentraţiile formei oxidate şi reduse

La $T = 298$ K și dacă se folosește logaritmul zecimal, relația (2) devine

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{[Ox]^m}{[Red]^n} \qquad (3)$$

Dacă una din formele cuplului redox se află în stare pură, concentrațiile se consideră egale cu unitatea



$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,e^-$$

$$\varepsilon = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Se determină valoarea potențialului de electrod cu ajutorul unor electrozi de referință cu potențiale constante.

Pentru electrodul de calomel $Hg/Hg_2Cl_{2(s)}/KCl$, valoarea potențialului depinde de concentrația soluției de KCl

1) $Hg/Hg_2Cl_{2(s)}/KCl$ (0,1 N) $\qquad \varepsilon = 0,3338$ V

2) $Hg/Hg_2Cl_{2(s)}/KCl$ (1 N) $\qquad \varepsilon = 0,282$ V

3) $Hg/Hg_2Cl_{2(s)}/KCl$ saturat $\qquad \varepsilon = 0,242$ V

B. În procesul de electroliză, celula electrolitică se transformă într-o pilă a cărei t.e.m. (E) se opune tensiunii exterioare de electroliză. Tensiunea de electroliză va trebui să însumeze atît potențialul necesar pentru a învinge t.e.m. a pilei cît și o parte care să învingă rezistența celulei și supratensiunile (η) datorate polarizării

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- + \eta_+ + \eta_- + RI$$

În procesul de electroliză separarea unui ion se consideră completă dacă concentrația lui scade de 10^5 ori.

5.1.57. Folosind valorile ε° ale metalelor (anexa 4)

a) Determinați celula galvanică cu potențialul standard maxim.

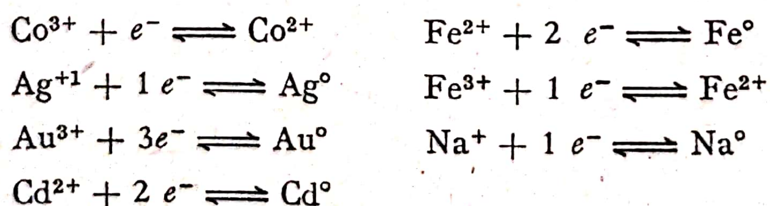
b) Scrieți reprezentarea schematică a pilei.

c) Determinați cele 2 semireacții și reacția generatoare de curent a pilei respective.

d) Calculați valoarea potențialului E°.

5.1.58. *a)* Formați elementul galvanic cu potențialul standard minim cunoscînd valorile potențialelor de electrod.

b) Calculați valoarea lui E° și scrieți reacția generatoare de curent.



$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ $\qquad$ $Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe^\circ$

$Ag^{+1} + 1\,e^- \rightleftharpoons Ag^\circ$ $\qquad$ $Fe^{3+} + 1\,e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au^\circ$ $\qquad$ $Na^+ + 1\,e^- \rightleftharpoons Na^\circ$

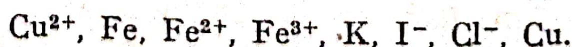
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd^\circ$

5.1.59. Ordonați particulele de mai jos în funcție de creșterea puterii oxidante, identificînd reactantul cel mai oxidant:



Na^{+1}, Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $MnO_4^- + 8\,H^+$, F_2, Au^{3+}

5.1.60. Ordonați particulele de mai jos în funcție de creșterea puterii reducătoare:



Cu^{2+}, Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, K, I^-, Cl^-, Cu.

5.1.61. Pentru a reduce Sb din $SbCl_3$ se va folosi Fe sau $FeCl_2$? Scrieţi celula galvanică corespunzătoare şi determinaţi valoarea lui $E°$.

$$(\varepsilon^0_{Sb^{3+}/Sb} = 0{,}1 \text{ V}).$$

5.1.62. Determinaţi oxidantul ce poate oxida iodura de potasiu, dar nu oxidează bromura de potasiu. Scrieţi ecuaţia chimică şi calculaţi $E°$.

5.1.63. Ce metal poate reduce Zn^{2+} din sărurile sale, dar nu poate reduce Mg^{2+}? Scrieţi celula galvanică corespunzătoare şi calculaţi $E°$.

5.1.64. Ce oxidant poate oxida ionul de fluorură?

5.1.65. Completaţi în tabelul de mai jos reacţiile ce au loc la electrozii următoarelor pile galvanice specificînd şi reacţia generatoare de curent.

1) $Mg / MgSO_4 // CuSO_4 / Cu$

2) $Pt / Sn^{2+},\ Sn^{4+} // Fe^{2+},\ Fe^{3+} / Pt$

3) $Ag / AgCl_{(s)}\ KCl // KCl / Hg_2Cl_{2(s)} / Hg$

4) $Pt\ (H_2) / H_2O / (O_2)\ Pt$

5) $Ag / AgNO_{3(c_1)} // AgNO_{3(c_2)} / Ag \quad c_2 > c_1$

6) $Pt / H_{2\ (1\,atm)},\ H^+ // Fe^{2+},\ Fe^{3+} / Pt$

7) $Zn / H_2SO_{4\ soluţie} / Cu$

8) $Zn / ZnSO_4 // KCl / AgCl_{(s)} / Ag$

Celula nr.	Procesele de la anod	Procesele de la catod	Reacţia generatoare de curent
1. 2.			

5.1.66. Reprezentaţi simbolic pilele:

a) Daniel;
b) Volta;
c) Leclanché;
d) electrod de hidrogen — electrod de calomel saturat;
e) acumulator cu plumb.

5.1.67. Scrieţi simbolul pilelor bazate pe reacţiile:

1) $2H_2O_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2KOH + 2H_2O$

2) $Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$

3) $Pb + HCl \longrightarrow PbCl_{2(s)} + H_2$

5.1.68. Calculaţi valoarea potenţialului electrodului de hidrogen introdus într-o soluţie apoasă:

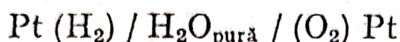
a) neutră,

b) 20% HCl ($\rho = 1{,}09$ kg/dm^3),

dacă $T = 298$ K şi $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ N/m^2.

5.1.69. Calculaţi potenţialul electrodului de oxigen introdus într-o soluţie apoasă neutră în condiţii standard, dacă potenţialul standard al procesului $H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \longrightarrow 2HO^-$ este $\varepsilon^\circ = 0,41$ V.

5.1.70. Calculaţi E° pentru pila:



$$Pt\ (H_2)\ /\ H_2O_{pură}\ /\ (O_2)\ Pt$$

5.1.71. Calculaţi potenţialul pilei Daniel cunoscînd că soluţia de sulfat de cupru s-a format prin dizolvarea a 5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 2 l soluţie, iar 1 l soluţie de $ZnSO_4$ conţine 16,13 g sare.

5.1.72. Celulele galvanice:

1. $Mg\ /\ MgSO_4\ 0,1\ m\ /\ KCl$ saturat, $Hg_2Cl_2\ /\ Hg$
2. $Cd\ /\ CdSO_4\ 1\ m\ /\ KCl$ saturat, $Hg_2Cl_2\ /\ Hg$

au tensiunile electromotoare $E_1 = 2,61$ V şi $E_2 = 0,612$ V.

a) Să se determine valoarea potenţialelor standard pentru electrozii metalici.

b) Care va fi potenţialul pilei formată din electrozii celor două metale?

5.1.73. *a)* Calculaţi potenţialele unui electrod inert introdus într-o soluţie de permanganat de potasiu cu: 1) $pH = 1$ şi 2) $pH = 4$, considerînd concentraţiile formei oxidate şi reduse egale.

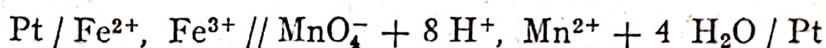
b) Cum influenţează aciditatea puterea oxidantă a oxidantului?

5.1.74. Să se determine tensiunea electromotoare standard pentru pilele galvanice construite din:

a) electrod de Fe şi electrod de calomel saturat,

b) electrod de Cu şi electrod de calomel saturat.
Scrieţi simbolul acestor pile.

5.1.75. Se dă o pilă formată din doi electrozi redox:



$$Pt\ /\ Fe^{2+},\ Fe^{3+}\ //\ MnO_4^- + 8\ H^+,\ Mn^{2+} + 4\ H_2O\ /\ Pt$$

Determinaţi:

a) tensiunea electromotoare standard a pilei,

b) sensul în care procesul decurge spontan,

c) electrodul pozitiva al pilei.

5.1.76. *a)* Scrieţi pila formată din doi electrozi X şi Y, care au faţă de electrodul de calomel saturat potenţialele 1 V şi 0,558 V, cunoscînd că X este un metal activ şi Y un metal inactiv.

b) Care va fi potenţialul acestei pile?

5.1.77. O pilă formată dintr-un electrod indicator de hidrogen şi un electrod de calomel 0,1 n introdusă în soluţie de amoniac de concentraţie 10^{-3} n indică o t.e.m. $= 0,569$ V. Să se determine concentraţia ionilor hidroxid din soluţia de amoniac.

Rezolvare:

Pila $Pt\ /\ H_2$ (1 atm), $H^+\ //\ KCl,\ Hg_2Cl_{2(s)}\ /\ Hg$

$E = \varepsilon_{calomel} - \varepsilon_{2H^+/H_2}$; $0,8648 = 0,338 - \varepsilon_{2H^+/H_2}$;

$\varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,531$ V; $\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon^\circ + 0,059 \lg [H^+]$;

$\lg [H^+] = -9$; $[H^+] = 10^{-9}$; $[OH^-] = 10^{-5}$ $mol \cdot l^{-1}$.

5.1.78. După un timp de funcţionare a unei pile Daniel se constată că masa plăcii anodice a scăzut cu 0,9795 g. Să se calculeze:

a) cantitatea de electricitate debitată de pilă;

b) cu cît a crescut masa plăcii de cupru.

5.1.79. Cum se va scrie simbolic pila galvanică cu care se poate măsura potenţialul de coroziune pentru:

a) Fe în mediul acid;

b) Al în mediul alcalin.

Scrieţi fenomenele chimice de la electrozi.

5.1.80. Cum se scrie simbolic celula galvanică în care se realizează protecţia catodică a Fe cu anod de sacrificiu de Zn, pentru a putea măsura potenţialul de coroziune?

5.1.81. Scrieţi simbolul pilelor formate din electrozi de Zn şi Al tehnic, introduşi în soluţie de:

a) clorură de sodiu,

b) acid sulfuric, dacă se constată că pilele debitează curent.

5.1.82. Prin ruginirea unei plăcuţe de fontă ce conţine 5% C, masa acesteia creşte cu 33 g. Se cere:

a) masa plăcuţei înainte şi după ruginire, considerînd că doar 50% din fier s-a transformat în rugină;

b) timpul cît a durat ruginirea, în ipoteza că în fiecare secundă atomii de fier puneau în libertate $38178 \cdot 10^{12}$ electroni pentru a trece la Fe^{2+}.

5.1.83. Pila Daniel este o pilă reversibilă. Fiind conectată la o sursă de curent exterioară, cu potenţialul de 1,5 V, scrieţi reacţiile ce au loc la electrozi. Comparaţi potenţialul exterior cu potenţialul pilei Daniel.

5.1.84. O soluţie apoasă ce conţine bromură de potasiu şi iodură de potasiu în concentraţie egală se supune fenomenului de electroliză. Care dintre cei doi anioni se va depune primul? Dacă concentraţiile ionilor ar fi $[Br^{-1}] = 10^{-5}$ *m* şi $[I^{-1}] = 10^{5}$ *m* ce anion se depune primul?

5.1.85. O soluţie ce conţine ioni de Ag^+ şi de Cu^{2+} în concentraţie egală de 10^{-2} *m* se supune electrolizei. Arătaţi dacă separarea primului ion este completă cînd începe reducerea celui de-al doilea ion metalic.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = 0,8 + 0,059 \lg [10^{-2}] = 0,682 \text{ V}.$$

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg [10^{-2}] = 0,281 \text{ V}.$$

La potenţialul la care începe depunerea cuprului, concentraţia ionilor de Ag^+ este:

$$0,281 = 0,8 + 0,059 \lg [Ag^+]; \ [Ag^+] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Raportul $\frac{10^{-2}}{10^{-9}} = 10^7 > 10^5$.

5.1.86. Un halogen X_2 reacţionînd cu 5,85 g metal al cărui ion monovalent are configuraţia electronică a Ar, formează 24,9 g sare. Prin dizolvarea sării în apă se formează 500 cm^3 soluţie ce se supune electrolizei cu catod inert şi anod de argint. Să se stabilească:

a) natura halogenului;

b) tensiunea de electroliză, dacă rezistenţa celulei de electroliză este 0,2 Ω şi intensitatea curentului 0,1 A.

5.1.87. O soluţie acidă de sulfat de cupru 0,1 *m* se supune electrolizei cu electrozi inerţi. Arătaţi cu ce valoare se va negativa potenţialul catodului la separarea completă a ionului de cupru. Calculaţi tensiunea de electroliză, dacă supratensiunea oxigenului este 0,5 V.

5.1.88. Explicaţi de ce la încărcarea acumulatorului de plumb nu are loc procesul de electroliză a apei ($\varepsilon^0_{O_2/4H_2O} = 1,23$ V) în locul proceselor de încărcare. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor din această pilă.

5.1.89. Ce cantitate de nichel se obţine la electroliza unei soluţii acide de clorură de nichel, ($NiCl_2$), dacă timpul de electroliză este 30 minute, tensiunea de electroliză 2,5 V, tensiunea de polarizare 2 V, rezistenţa celulei 0,5 Ω şi randamentul de curent 75%?

5.1.90. Echivalenţii electrochimici a două metale divalente sînt 0,5803 mg şi 0,2901 mg. Determinaţi cele două metale şi arătaţi ce metodă se foloseşte pentru depunerea electrolitică selectivă.

Indicaţie: $K_{instabilitate} = 2,5 \cdot 10^{-19}$; $K_{instabilitate} = 10^{-37}$.

5.1.91. La electroliza unei soluţii de sulfat de cupru se foloseşte o celulă de electroliză cu rezistenţa 1,1 Ω alimentată de trei elemente galvanice legate în serie, fiecare element avînd o tensiune electromotoare de 2 V şi rezistenţa interioară de 0,3 Ω. S-a determinat o tensiune electromotoare de polarizare egală cu 1,5 V.

a) Determinaţi masa de cupru depusă la catod în 30 minute dacă:

1) electrozii sînt inerţi;

2) electrozii sînt de cupru.

b) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor în cele două cazuri şi explicaţi formarea H_2SO_4 în spaţiul anodic.

Indicaţie: $I = \frac{nE - E_{polarizare}}{R + nr}$, n = număr elemente galvanice,
r = rezistenţa interioară.

5.1.92. Se supun electrolizei cu catod solid (Fe) 2 000 litri saramură ce conţine 310 g/l clorură de natriu. Dacă la un randament de curent de 90% se obţin 3 470 kg soluţie, determinaţi concentraţia procentuală a soluţiei de hidroxid de sodiu obţinută. Explicaţi mecanismul electrolizei cu catod solid şi comparaţi cu mecanismul electrolizei cu catod de mercur.



5.1.93. La electroliza unei topituri de clorură metalică se consumă 40,2 A.h. O zecime din cantitatea de metal alcalin obținută se dizolvă în 294,3 g apă și se formează o soluție de concentrație 2,8%. Să se determine cantitatea de halogenură electrolizată.

5.1.94. O soluție de $FeCl_3$ ce conține 6,5 g sare se supune electrolizei cu un curent de 20 mA. Să se scrie mecanismul electrolizei și să se determine timpul de electroliză dacă s-au degajat la anod 448 cm^3 clor (c.n.) și soluția rămasă nu dă reacție de culoare cu soluția de KSCN.

5.1.95. Acoperirile cu crom metalic se realizează electrolitic din soluția de acid cromic folosind un curent de 100 A timp de 5 ore. Știind că masa catodului a crescut cu 104 g să se determine randamentul procesului catodic.

5.1.96. Două celule de electroliză sînt legate în serie; una din celule are electrozii din cupru și a doua dintr-un metal monovalent X. Dacă masa catodului de Cu a crescut cu 0,48 g, iar masa catodului X cu 1,62 g, să se determine metalul X.

5.1.97. La electroliza unei soluții în care s-a dizolvat sarea de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat se obțin la cei doi electrozi volume egale de hidrogen.

a) Determinați acidul și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Dacă la anod s-a degajat etenă, ce sare s-a supus electrolizei?

5.1.98. La electroliza unei soluții în care s-a dizolvat sarea de sodiu a unui acid monocarboxilic saturat se obține la anod un amestec de gaze cu $\overline{M} = 39,(3)$. Cînd acest amestec este barbotat în apă de var, masa soluției crește cu 440 g. Să se determine:

a) masa sării electrolizate;

b) volumul gazului degajat la catod în condiții normale.

5.1.99. Se reduc electrochimic 8,4 g nitroderivat al benzenului și se consumă 57 900 C. Să se determine nitroderivatul.

5.1.100. În procesul de coroziune a unei bare de fier s-a determinat un curent de dizolvare anodică egal cu 0,5 mA. Să se determine timpul în care bara de fier va pierde 1 g.

5.1.101. Un conductor metalic cu lungimea de 50 cm și diametrul de 5 mm se nichelează. Să se determine grosimea stratului de Ni depus ($\rho_{Ni} = 9$ g/cm^3), dacă curentul cu o densitate de curent de 0,1 A/cm^2 trece prin electrolizor o oră.

5.1.102. O piesă cu suprafață de 10 dm^2 se protejează împotriva coroziunii prin nichelare și cromare din soluții de sulfat de nichel și acid cromic. Dacă intensitatea curentului în cele două băi este respectiv 2 A și 100 A și grosimea peliculelor depuse este de 10 μ și 3 μ să se determine timpul necesar electrolizei ($\rho_{Cr} = 7,3$ g/cm^3).

ECHILIBRE ÎN SISTEME REDOX

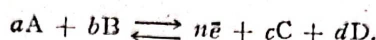
Breviar.

Pentru reacția $p\,Ox_1 + m\,Red_2 \rightleftarrows m\,Red_1 + p\,Ox_2$

$K_{redox} = \dfrac{[Red_1]^m [Ox_2]^p}{[Ox_1]^p [Red_2]^m}$, iar potențialul de echilibru pentru $Red \rightleftarrows Ox + ne^-$

$E_{eq} = E_0 + \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$, la 20° C, unde E_0 se numește potențial *normal*. Se observă că atunci cînd $[Ox] = [Red]$, $E_{eq} = E_0$. Potențialul redox este pozitiv sau negativ după cum soluția a captat sau cedat electroni, deci soluția este oxidantă, sau reducătoare.

Generalizînd:

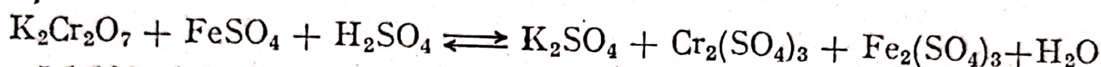


$$aA + bB \rightleftharpoons n\bar{e} + cC + dD.$$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \text{ sau}$$

$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg K_c$, unde n reprezintă numărul de electroni circulați.

5.1.103. Să se prezinte expresia constantei de echilibru redox pentru reacția:



$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

5.1.104. Calculați potențialul de echilibru al unui fir de platină (electrod), introdus într-o soluție care conține un amestec de săruri feroase și ferice (Fe^{+2} și Fe^{+3}), de concentrații egale. Se cunoaște potențialul normal al cuplului $Fe^{+2} / Fe^{+3} = 0,77$ V.

Rezolvare: ionii Fe^{+2} reducători. Electrodul metalic de platină va putea avea sarcină pozitivă sau negativă

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 0,77 + 0,059 \lg 1 = 0,77 \text{ V}.$$

5.1.105. Pentru un caz asemănător cu cel din problema (5.1.104), considerînd concentrația ionului Fe^{+2} de 3 ori mai mare decît concentrația ionului Fe^{+3}, să se determine valoarea potențialului de echilibru.

5.1.106. Dacă pentru amestecul de săruri Fe^{+2}, Fe^{+3} valoarea potențialului de echilibru este 0,7 V, să se determine raportul în care se vor afla cele două concentrații. Discuție pentru valori mai mari sau mai mici decît 0,7 V.

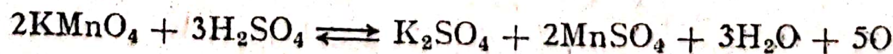
5.1.107. Considerînd că într-o soluție există un amestec de săruri Sn^{+2} și Sn^{+4}, iar potențialul normal al cuplului $Sn^{+2} / Sn^{+4} = 0,15$ V, să se determine potențialul pentru care întreaga cantitate de Sn^{+2} să fie oxidată practic total la Sn^{+4}.

Indicație. Oxidarea este totală atunci cînd raportul

$$\frac{[Sn^{+2}]}{[Sn^{+4}]} > 1000$$

5.1.108. Pentru echilibrul $Ox + xH^+ + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$, să se calculeze expresia potențialului de echilibru.

Aplicație: reacția:

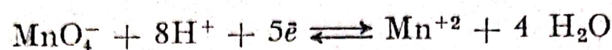


$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

Rezolvare: Se calculează E_{eq}.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]\,[H^+]^x}{[Red]} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} - 0,059 \frac{x}{n} pH.$$

În mediu acid, echilibrul de oxido-reducere al permanganatului:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4\ H_2O$$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{+2}]\,[H_2O]^4}$$

Soluția fiind diluată, concentrația apei este constantă:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg [H_2O]^4 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\ [H^+]^8}{[Mn^{+2}]} =$$

$$= E_0' + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{+2}]} - \frac{8}{5} \cdot 0,059\ pH$$

Deoarece potențialul redox al permanganatului în mediu acid variază cu 0,093 V pentru fiecare unitate de pH, puterea oxidantă a permanganatului crește cu creșterea caracterului acid al soluției.

5.2. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

A. Produsul ionic al apei, gradul de disociere, constanta de ionizare.

B. Calculul concentrației ionilor de hidrogen și pH-ul (pOH-ul) soluțiilor de acizi (baze).

C. Procesul de neutralizare.

D. Hidroliza sărurilor, soluții tampon.

A. Produsul ionic al apei, gradul de disociere, constanta de ionizare

Breviar

$[H^+]\,[HO^-] = 10^{-14}\ mol^2 \cdot l^{-2} = K_{H_2O}$ (5.1) (alte notații: K_w, K_{aq} etc.);

$pH = -\lg [H^+]$ (5.2);

$pOH = -\lg [HO^-]$; $pH + pOH = 14$ (5.3);

$$\alpha = \frac{N'}{N} \quad (5.4);$$

α = gradul de disociere;

N' = număr de molecule disociate;

N = număr total de molecule;

$[X^{\pm}] = n \cdot C_m \alpha$ (5.5),

unde n = număr ioni în soluție, C_m = concentrația molară.

Legea lui Ostwald: $K_a = \dfrac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha}$ (5.6).

5.2.1. *a)* Într-o soluție de HBr se găsesc 0,1 moli de hidroniu și 1,9 moli de HBr neionizat. Să se determine gradul de ionizare al acestei soluții.

Rezolvare:

$HBr + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Br^-$; 0,1 moli H_3O^+ rezultă din disocierea a 0,1 moli HBr. Total moli dizolvați $1,9 + 0,1 = 2$; $\alpha = \frac{0,1}{2} = 0,05$ sau $\alpha = 5\%$.

b) În soluția unei baze BOH se găsesc 0,3 $mol \cdot l^{-1}$ bază neionizată. Știind că $\alpha = 80\%$ și că volumul soluției este 2 l să se afle numărul inițial de moli de bază.

5.2.2. Să se determine concentrația efectivă a ionilor de K^+ și CO_3^{2-} dintr-o soluție de concentrație 20 % de K_2CO_3 cu $\rho = 1.120\ kg \cdot m^{-3}$, știind că procentul aparent de ionizare este 45 %.

Rezolvare:

$$C_m = \frac{1000 \cdot 20}{\frac{100}{1,12} \cdot 138} = 1,62\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[K^+] = n \cdot C_m \cdot \alpha = 2 \cdot 1,62 \cdot 0,45 = 1,458\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[CO_3^{2-}] = n' \cdot C_m \alpha = 1 \cdot 1,62 \cdot 0,45 = 0,729\ mol \cdot l^{-1}.$$

5.2.3. Știind că într-o soluție de HI de concentrație necunoscută, în care gradul de disociere al acidului este 0,9, concentrația ionilor de I^- este 1,4 mol l^{-1}, să se determine concentrația molară a soluției.

5.2.4. Calculați gradul de disociere al Na_2CO_3 într-o soluție de concentrație 1 molar, dacă concentrația ionilor Na^+ este pentru această soluție de 1,2 $mol \cdot l^{-1}$.

5.2.5. În două pahare se găsesc 100 ml soluție $CH_3—COOH$ care conține 0,06 g CH_3COOH pur cu grad de disociere 1,2 % și respectiv 500 ml soluție cu 0,03 g $CH_3—COOH$ pur și grad de disociere 12 %. În care pahar concentrația ionilor de hidrogen (hidroniu) este mai mare?

Rezolvare:

$$C_{m_1} = 0,01\ mol \cdot l^{-1};\ C_{m_2} = 0,001\ mol \cdot l^{-1}$$

Primul pahar: $[H^+] = n \cdot C_{m_1} \alpha_1 = 1,2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$.

Al doilea pahar: $[H^+] = n \cdot C_{m_2}\ \alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$, concentrații egale.

5.2.6. Într-un pahar se află 200 ml soluție $CH_3—COOH$ care conține 0,12 g CH_3COOH pur. Știind că pentru această soluție $\alpha_1 = 1,2\%$, să se determine de cîte ori va crește concentrația ionilor de hidrogen, dacă prin diluție concentrația soluției a scăzut de 5 ori, iar $\alpha_2 = 20\%$ pentru soluția diluată.

5.2.7. Să se determine gradul de ionizare al $CH_3—COOH$ într-o soluție $M/20$, cunoscînd $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$K_a = \frac{\alpha^2 C_m}{1 - \alpha}$ și pentru că $K_a < 10^{-5}$, $1 - \alpha \longrightarrow 1$, deci $K_a = \alpha^2 \cdot C_m$;

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 1,9 \cdot 10^{-2}.$$

5.2.8. Să se determine constanta de aciditate a HCN, știind că pentru o soluție 10^{-2} molar, gradul de ionizare este $2 \cdot 10^{-4}$.

5.2.9. Cunoscînd că o soluție de CH_3COOH are $\alpha = 4 \cdot 10^{-1}$, să se determine concentrația molară a acestei soluții ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

5.2.10. Cunoscînd valoarea constantei de aciditate a acidului HX $K_a = 7,1 \cdot 10^{-7}$ să se determine concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție cu concentrația molară 0,2 și volumul 2 l. Care va fi concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție cu volumul de 500 ml, de aceeași concentrație? Pentru ambele cazuri să se calculeze cantitatea în moli *a* ionilor de hidroniu.

Rezolvare:

Se calculează $[H^+]$ prin două metode: (concentrațiile sînt egale în ambele cazuri):

Metoda I: $HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$; $K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]_{nedisociat}}$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_m}; \; [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_m} = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Metoda a II-a: Se determină α în relația (5.6) care se introduce în relația (5.5).

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_m; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = 1,884 \cdot 10^{-3};$$

$$[H_3O^+] = n \cdot C_m \cdot \alpha = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

În 2 l soluție vom avea $2 \cdot 3,77 \cdot 10^{-4}$ ioni H^+, iar în 0,5 l vom avea $0,5 \cdot 3,77 \cdot 10^{-4}$ ioni H^+ ($7,54 \cdot 10^{-4}$ și $1,885 \cdot 10^{-4}$).

5.2.11. Să se determine concentrația ionilor de hidroniu într-o soluție de concentrație 0,1 molar de NH_3. Se cunoaște $K_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.12. Determinați valoarea constantei de aciditate a fenolului cunoscînd că o soluție de concentrație 0,1 molar are $\alpha = 3,16 \cdot 10^{-5}$.

5.2.13. Acidul benzoic are $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$. Știind că o soluție de concentrație necunoscută are $\alpha = 2,57 \cdot 10^{-2}$, să se determine concentrația ionilor de hidroniu pentru această soluție.

5.2.14. Într-o soluție de HCN concentrația ionilor de hidroniu este $2 \cdot 10^{-6}$. Să se determine gradul de disociere cunoscîndu-se $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.15. Să se determine gradul de disociere al unei soluții de fenol de concentrație 10^{-3} molar cunoscînd $K_{fenol} = 10^{-10}$. Care va fi concentrația ionilor de HO^- în această soluție?

5.2.16. Să se calculeze gradul de ionizare al apei la 25°C, știind că constanta de disociere a apei este $3,24 \cdot 10^{-18}$ la această temperatură.

Rezolvare:

Metoda I. 2 a: număr de moli de apă disociaţi, 2 b: număr de moli de apă nedisociaţi; v = volumul soluţiei;

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-; \quad K = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2}; \quad K = \frac{\frac{a}{v}\cdot\frac{a}{v}}{\frac{b}{v}\cdot\frac{b}{v}} = \frac{a^2}{b^2}$$

$$a = b\sqrt{K}\ (1),\ \alpha = \frac{a}{a+b}\ (2);\ \text{din (1) și (2) rezultă}\ \alpha = \frac{b\sqrt{K}}{b\sqrt{K}+b};$$

$$K + 1 \longrightarrow 1,\ \text{deci}\ \alpha = \sqrt{K};\ \alpha = \sqrt{3{,}24\cdot10^{-18}} = 1{,}8\cdot10^{-9}.$$

Metoda a II-a: $\rho_{apă} = 1000\ kg\cdot m^{-3}$; 1000 g apă = 1000 ml (1 l).

$$[H_2O] = \frac{\frac{1000}{18}}{1} = \frac{1000}{18}\ mol\cdot l^{-1};\ K = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{\left(\frac{1000}{18}\right)^2};$$

$$\frac{[H_3O^+][HO^-]}{\frac{1000}{18}} = 3{,}24\cdot10^{-18}\cdot\frac{10^3}{18};\quad \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]} = 1{,}8\cdot10^{-16}.$$

$$\frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]} : \frac{1}{[HO^-]},\ \text{unde}\ [HO^-] = 10^{-7}\ mol\cdot l^{-1}$$

(vezi (5.1)). Deci $\frac{[H_3O^+]}{[H_2O]} = 1{,}8\cdot10^{-16}\cdot10^7 = 1{,}8\cdot10^{-9}$.

Variante de rezolvare: $K = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2O]^2}$; $[H_3O^+] = n\cdot C_m\,\alpha = \frac{1000}{18}\,\alpha\ mol\cdot l^{-1}$;

$$3{,}24\cdot10^{-18} = \frac{\left(\frac{1000}{18}\,\alpha\right)^2}{\left(\frac{1000}{18}\right)^2};\ \alpha = \sqrt{K} = 1{,}8\cdot10^{-9}\ \text{sau,}$$



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

	H_2O	H_2O	H_3O^+	HO^-
I (mol)	1	1	0	0
C (mol)	x	x	0	0
E (mol)	$1-x$	$1-x$	x	x

$$K_c = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{(1-x)^2}{V^2}};\ K_c(1-x)^2 = x^2;$$

$(1-x)^2 \longrightarrow 1$; $K_c = x^2$;

$x = \sqrt{K_c} = 1{,}8\cdot10^{-9}$, care este tocmai α.

5.2.17. Să se determine concentrațiile componentelor la echilibru într-o soluție de $CH_3—COOH$ de concentrație 10^{-1} molar. $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.18. Dîndu-se concentrațiile componentelor la stabilirea echilibrului într-o soluție de HCN ca fiind: $[CN^-] = 2 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1}, $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1} și $[HCN] = 9,998 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} să se determine constanta de aciditate și nr. de moli de HCN dizolvați într-un litru de soluție.

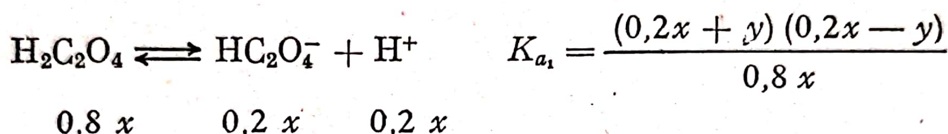
5.2.19. Să se determine concentrațiile componentelor soluției dacă la 50 cm^3 sol. HCl 10^{-1} molar se adaugă 30 cm^3 sol. 10^{-1} molar HNO_3.

5.2.20. Cum variază concentrația ionilor de H_3O^+, dacă o soluție 1 molar de CH_3COOH se diluează cu un volum de 4 ori mai mare de apă distilată.

5.2.21. Să se calculeze concentrația molară a unei soluții de $H_2C_2O_4$ știind că procentul de disociere în prima treaptă este 20%. Se dau $K_{a_1} = 5,8 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-7}$.

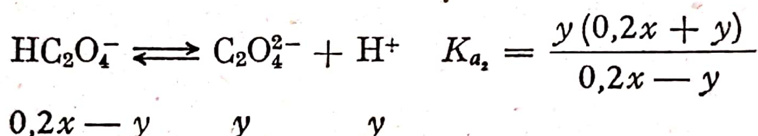
Rezolvare:

x = concentrația $H_2C_2O_4$; y = concentrația $C_2O_4^{-2}$;



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \qquad K_{a_1} = \frac{(0,2x + y)(0,2x - y)}{0,8\,x}$$

$$0,8\,x \qquad 0,2\,x \qquad 0,2\,x$$



$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a_2} = \frac{y(0,2x + y)}{0,2x - y}$$

$$0,2x - y \qquad y \qquad y$$

$y = 5,08 \cdot 10^{-7}$; $x = 2,69 \cdot 10^{-11}$ mol · l^{-1}.

B. Calculul concentrației ionilor de hidrogen și *p*H-ul (*p*OH-ul) soluțiilor de acizi (baze)

Breviar:

Conform relației $K_a = \dfrac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$ (5.7) pentru o precizie de 0,1% apar trei cazuri:

1) acizi (baze) tari: complet disociate, la care concentrația molară reprezintă tocmai concentrația ionilor de hidrogen (hidroxil);

2) acizi (baze) mijlocii (slabe). Se rezolvă ecuația (5.7). Se obține:

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot C} \quad (5.8); \text{ identic pentru } [HO^-];$$

3) acizi (baze) foarte slabe ($K_a \leq 10^{-5}$);

$$C - [H^+] \longrightarrow C; \quad K_a = \frac{[H^+]^2}{C} \qquad (5.9)$$

În cazul amestecurilor de acizi tari (baze tari) concentrația totală a amestecului este suma concentrației ionilor pentru fiecare din soluții.

La acizii foarte slabi $[H^+] = \sqrt{(K_{a_1} + K_{a_2})C}$ (5.10)

C = concentrația celor doi acizi (concentrații egale), respectiv baze.

5.2.22. Într-un vas se află 200 ml soluție HCl 0,1 molar. Determinați *p*H-ul acestei soluții. Care ar fi *p*H-ul acestei soluții; dacă concentrația soluției ar fi 10^{-8} molar?

Rezolvare:

Volumul soluției nu influențează *p*H-ul. Fiind un acid tare, concentrația soluției va fi egală cu concentrația $[H^+]$; $[H^+] = C_m = 10^{-1}$; $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-1} = 1$; $pH = 1$. În cazul al doilea s-ar părea că se obține un *p*H care ar situa soluția în domeniul bazic.

Începînd cu concentrația de 10^{-5} trebuie să ținem seama de concentrația $[H^+]$ rezultați din disocierea apei (10^{-7}). Deci: $[H^+] = 10^{-8} + 10^{-7} = 1,1 \cdot 10^{-7}$. $pH = 6,958$ (mediu foarte slab acid).

5.2.23. *a)* Determinați *p*H-ul unei soluții obținute prin dizolvarea a 0,4 g NaOH în 500 ml apă (volumul final al soluției constant).

b) Ce volum de HCl gazos trebuie să dizolvăm în 500 ml apă pentru a obține o soluție al cărei $pH = 2$?

Rezolvare:

a) 0,4 g reprezintă 0,01 moli; $C_m = \dfrac{0,01 \cdot 1000}{500} = 0,02$; $[HO^-] = 0,02$ (bază tare); $pOH = 1,7$; $pH = 12,3$.

b) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.

Concentrația soluției de HCl este $10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$.

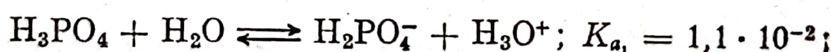
În 500 ml soluție vor fi 0,005 moli HCl, respectiv 0,112 l HCl gazos.

5.2.24. Care este *p*H-ul unei soluții de H_3PO_4 care conține 9,8 g H_3PO_4 într-un litru de soluție? Valorile constantelor de disociere ale celor trei trepte sînt:

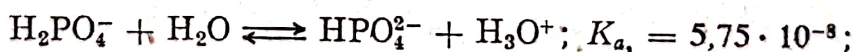
$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2};\ K_2 = 5,75 \cdot 10^{-8};\ K_3 = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Rezolvare:

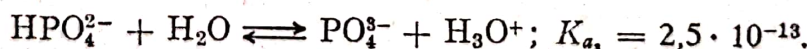
$C_m = 0,1$ molar



$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+;\ K_{a_1} = 1,1 \cdot 10^{-2};$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+;\ K_{a_2} = 5,75 \cdot 10^{-8};$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+;\ K_{a_3} = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Pentru prima treaptă:

$$[H^+] = -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} \cdot C_m};$$

$$[H^+] = -\frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{2} + \sqrt{\frac{(1,1 \cdot 10^{-2})^2}{4} + 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1}} = 2,8 \cdot 10^{-2};$$

$pH = 1,553.$

Pentru a doua treaptă:

$$K_{a_2} = \frac{[H^+]^2}{C_m};[H^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot C_m} = 7{,}58 \cdot 10^{-5}.$$

Concentrația totală (dată de treapta I și a II-a) a ionilor de hidrogen $[H^+]_t = 2{,}8 \cdot 10^{-2} + 7{,}58 \cdot 10^{-5} = 0{,}02807$ mol · l^{-1}; $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0{,}02807 = 1{,}5516$; față de 1,553 nu prezintă o diferență considerabilă.

Pentru treapta a III-a corecția este și mai mică.

5.2.25. O soluție cu volumul de 250 ml a unui acid monobazic conține $5 \cdot 10^{-5}$ ioni de hidroniu. Să se determine:

a) pH-ul și pOH-ul soluției;

b) volumul unei soluții de NaOH de concentrație 0,1 molar, care va neutraliza soluția de mai sus, știind că acidul are $\alpha = 2{,}5\%$.

5.2.26. Avînd la dispoziție două soluții ale unor acizi tari prima (A) cu $pH = 2$ și a doua (B) cu $pH = 5$ să se calculeze pH-ul soluției rezultate prin amestecarea celor două soluții în raport volumetric $A : B = 2 : 1$.

5.2.27. Într-un cilindru gradat se află 400 ml soluție NaOH în care se află dizolvat 0,4 g NaOH pur. Se diluează soluția cu apă distilată pînă la volumul de 1 l. Să se determine raportul între concentrațiile ionilor de hidrogen din cele două soluții și pH-ul lor.

5.2.28. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se adaugă 200 ml soluție HCl de concentrație 1 molar și apoi se completează cu apă distilată pînă la un volum de 800 ml. Determinați pH-ul soluției finale.

5.2.29. O soluție de acid azotic are $pH = 1$. Într-un pahar se află 200 ml soluție de mai sus. Se scot 50 ml soluție de acid și se înlocuiesc cu apă distilată. Să se determine pH-ul soluției după adăugarea de apă distilată.

5.2.30. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-1} molar se adaugă 300 ml soluție CH_3—COOH de concentrație 10^{-1} molar. Să se determine pH-ul soluției după amestecare. ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

5.2.31. Din 600 ml soluție de NaOH de concentrație 10^{-2} molar se scot 100 ml soluție și se înlocuiesc cu 100 ml soluție NaOH de concentrație 10^{-1} molar. Să se determine pH-ul soluției finale.

5.2.32. Se amestecă 100 ml soluție CH_3—COOH de concentrație 10^{-1} molar cu 300 ml soluție HCN de aceeași concentrație.

a) Să se determine pH-ul soluției după amestecare.

b) Dacă după amestecare se completează amestecul cu apă distilată pînă la 2 l soluție, determinați pH-ul pentru acest caz. $K_{CH_3COOH} = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$, $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.33. Într-un vas se află CH_3COOH de concentrație 10^{-1} molar. Un sfert din această soluție se înlocuiește cu apă distilată. Determinați gradele de disociere și pH-ul pentru fiecare dintre cele două cazuri. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.34. Într-un vas se dizolvă 0,4 g NaOH și 0,112 g KOH, în apă distilată, obţinîndu-se o soluţie cu volumul de 500 ml. Se adaugă 100 ml soluţie de NH_3 de concentraţie 10^{-1} molar. Determinaţi pH-ul soluţiei finale. $K_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.35. O soluţie de HF cu volumul de 500 ml și concentraţia 10^{-1} molar se diluează cu apă distilată pînă la volumul de 800 ml. Să se determine pH-ul soluţiei finale. $K_{HF} = 6,9 \cdot 10^{-4}$.

5.2.36. Se amestecă volume egale de soluţie de HCN de concentraţie 1 molar și apă distilată. Să se determine gradul de disociere și pH-ul soluţiei rezultate. $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

C. Procesul de neutralizare

5.2.37. Să se calculeze pH-ul unei soluţii rezultate prin amestecarea de volume egale de soluţie de HCl cu $pH = 1,5$ cu o soluţie de NaOH cu $pH = 13$.

Rezolvare.

Se calculează $[H^+]$ și $[HO^-]$ și apoi fiind vorba de neutralizare se scad una din alta.

$$pH = 1,5;\ [H^+] = 10^{-1,5} = 0,0316\ mol \cdot l^{-1}$$

$$pH = 13;\ [H^+] = 10^{-13} \longrightarrow [HO^-] = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[HO^-]_{final} = \frac{10^{-1} - 3,16 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,0342\ mol \cdot l^{-1},\quad pOH = 1,46;\quad pH = 12,54.$$

Soluţia are caracter bazic.

5.2.38. Să se arate cîţi cm^3 soluţie NaOH 0,2 molar și cîţi cm^3 soluţie HCl 0,05 molar sînt necesari a fi amestecaţi pentru a obţine 200 ml soluţie cu $pH = 7$.

Obs. Se va rezolva problema prin mai multe metode, dar în mod obligatoriu se va lucra în una din ele cu valorile concentraţiilor ionilor de H^+ și HO^-. Generalizare.

Rezolvare.

a) Se rezolvă problema volumetric.

$$n_1 V_1 = n_2 V_2;\quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1};\quad \frac{V_2}{V_1} = 4;\quad \frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{4+1}{1}$$

$$\frac{200}{V_1} = \frac{5}{1};\quad V_1 = 40 \text{ ml soluţie NaOH, respectiv 160 ml soluţie HCl.}$$

Verificare: în 40 ml soluţie NaOH se vor găsi $8 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH, iar în 160 ml soluţie HCl se vor găsi de asemenea $8 \cdot 10^{-3}$ moli de HCl. Se va obţine o soluţie neutră.

b) Rezolvare cu valorile concentrațiilor H^+ și HO^-.

$pH = 7$, $[H^+] = 10^{-7}$ mol·l⁻¹; în 200 ml vom avea $2 \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹ H^+ respectiv $2 \cdot 10^{-8}$ mol·l⁻¹ HO^-, care vor proveni din $4 \cdot 10^{-4}$ ml soluție HCl, respectiv $1 \cdot 10^{-4}$ ml soluție NaOH sau *multipli ai acestora.*

$$\text{Generalizare: } \frac{\text{vol. sol. NaOH}}{\text{vol. sol. HCl}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4}} = \frac{4}{1}$$

5.2.39. Să se calculeze pH-ul unei soluții rezultate la neutralizarea unei soluții 0,01 n NaOH cu HCl de concentrație 0,01 n, considerînd că:

a) s-a neutralizat 99,9% din cantitatea inițială de bază;

b) avem un exces în volum de 10% acid din volumul inițial.

Rezolvare.

a) 1 l sol. NaOH 0,01 normal se neutralizează cu 0,999 l soluție HCl 0,01 normal. Exces NaOH $= 10^{-5}$ moli.

$$C_m = \frac{10^{-5}}{1{,}999} = 5 \cdot 10^{-6};\quad pOH = 5{,}3;\quad pH = 8{,}7.$$

b) 1,1 l sol HCl 0,1 n și 1 l sol. NaOH 10^{-1} n.

Exces acid: $11 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} = 10^{-3}$ moli HCl

$$C_m = \frac{10^{-3}}{2{,}1} = 4{,}76 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1};\ pH = 3{,}3.$$

5.2.40. Se amestecă 200 ml soluție NaOH de concentrație 0,1 molar cu 400 ml soluție HCl de concentrație 0,01 molar. Determinați concentrația $[H_3O^+]$ și pH-ul soluției rezultate.

5.2.41. Peste 100 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se adaugă 50 ml soluție de NaOH de concentrație necunoscută, pînă cînd se obține o soluție neutră. Determinați concentrația soluției de NaOH.

5.2.42. 400 ml soluție HCl de concentrație 10^{-2} molar se neutralizează cu o soluție de KOH de concentrație 10^{-1} molar pînă cînd pH-ul soluției rezultate devine 7. Să se determine volumul soluției de bază introdus.

5.2.43. La 200 ml soluție HCl 10^{-1} molar se adaugă o soluție de NaOH cu concentrația 10^{-2} molar pînă cînd amestecul rezultat are pH-ul = 6. Să se determine volumul de soluție NaOH introdus.

5.2.44. Prin amestecarea a 200 ml sol. H_2SO_4 de concentrație 10^{-1} molar cu 50 ml sol. NaOH de concentrație necunoscută se obține un amestec în care $pH = 7$. Determinați concentrația soluției de bază.

5.2.45. Se obține o soluție de HCl cu $pH = 2$.

a) Să se calculeze cîți cm³ soluție de HCl 20% cu $\rho = 1{,}1$ g·cm⁻³ sînt necesari pentru a prepara 500 cm³ soluție de mai sus.

b) Cîți cm³ soluție de NaOH de concentrație 0,5 molar sînt necesari pentru a neutraliza soluția de acid de mai sus.

*5.2.46. Să se calculeze cîţi cm^3 de soluţie de HCl de concentraţie 20% cu $\rho = 1,1\ g \cdot cm^{-3}$ şi cîţi cm^3 de sol. de NaOH de concentraţie 0,5 molar trebuie amestecaţi pentru a obţine 400 cm^3 soluţie cu $pH = 2$.

5.2.47. 10 cm^3 soluţie de HCl cu concentraţia 0,365% ($\rho = 1,8\ g \cdot cm^{-3}$) se diluează pînă la 100 cm^3 cu apă distilată. Se cere:

a) care va fi pH-ul acestei soluţii?

b) ce volum de soluţie de KOH 0,2 normal este necesară pentru a corecta pH-ul soluţiei la valoarea de $pH = 5$.

*5.2.48. Cîţi cm^3 soluţie de KOH de concentraţie 0,1 molar sînt necesari pentru a prepara o soluţie de KOH cu $pH = 12$?

Prezentaţi modul de lucru în laborator.

D. Hidroliza sărurilor, soluţii tampon

Breviar

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C_m}{1 - h} \quad (5.11)$$

sau $K_h = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1 - \alpha}$, unde α (h) reprezintă gradul de hidroliză.

1). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizi slabi şi baze tari: $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$ (5.12);

$$K_h = \frac{[HO^-]^2}{C_m} \quad (5.13)$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C_m} \quad (5.14)$$

2). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizi tari şi baze slabe:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \quad (5.15);$$

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{C_m} \quad (5.16).$$

3). Pentru hidroliza sărurilor provenite de la acizii slabi şi bazele slabe:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \quad (5.17)$$

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O}, \quad (5.18).$$

Pentru acizii şi bazele conjugate.

Soluţii tampon:

1) Un acid slab şi sarea unui acid slab cu o bază tare:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{C_{sare}} \quad (5.19);$$

$$[HO^-] = K_b \cdot \frac{C_{sare}}{[HA]} \quad (5.20)$$

2) O bază slabă şi sarea unei baze slabe cu un acid tare:

$$[HO^-] = K_b \cdot \frac{[BOH]}{C_{sare}} \quad (5.21);$$

$$[H^+] = K_a \frac{C_{sare}}{BOH} \quad (5.22)$$

5.2.49. Determinaţi pH-ul şi gradul de hidroliză al unei soluţii cu volumul de 250 ml, obţinută prin dizolvarea în apă a 2,05 g CH_3—COONa, dacă $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

Se foloseşte relaţia (5.13), dar nu se cunoaşte valoarea constantei K_h. Cunoscînd K_a se determină K_h (5.12):



$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3—COOH + HO^-,$$

$$\text{deci } K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{[HO^-]^2}{[CH_3—COO^-]} \quad (5.14)$$

$[CH_3—COO^-]$ este tocmai concentraţia molară a soluţiei.

Cunoscînd K_h, determinăm $\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C_m}}$.

$$C_m = \frac{2,05 \cdot 1000}{82 \cdot 250} = 0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1};$$

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot [CH_3—COONa]}{K_{CH_3COOH}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 7,45 \cdot 10^{-6};$$

$$[H^+] = 1,34 \cdot 10^{-9}$$

$$pH = 8,87; \; K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}; \quad K_h = \alpha^2 \cdot C;$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{5,55 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,45 \cdot 10^{-5}.$$

5.2.50. Să se calculeze procentul de ionizare al CH_3—COOH într-o soluţie 10^{-1} molară, dacă pH-ul soluţiei sării sale de sodiu (CH_3—COONa) de aceeaşi concentraţie molară este 8,87.

Rezolvare:

Se lucrează cu relaţia (5.14). Se determină K_a. Se înlocuieşte valoarea găsită în relaţia (5.6); se determină α.

$$[H^+] = 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1} \text{ (vezi problema 5.2.49).}$$

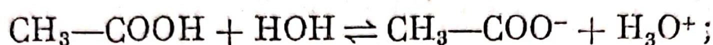
$$[HO^-] = 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Din (5.14): $K_{CH_3COOH} = \dfrac{K_{H_2O}[CH_3-COO^-]}{[HO^-]^2} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = 1{,}34 \cdot 10^{-2}.$$

5.2.51. Cunoscînd valoarea constantei de aciditate a acidului acetic $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ să se determine valoarea constantei de bazicitate pentru baza sa conjugată. Prezentaţi deducerea relaţiei de calcul (5.18).

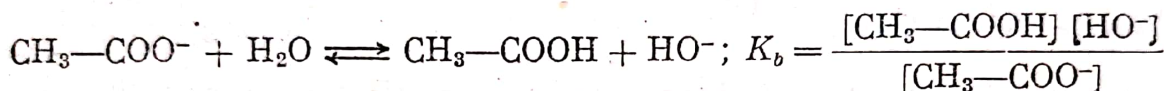
Rezolvare:



$$CH_3-COOH + HOH \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+;$$

$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]}.$$

Pentru baza conjugată:



$$CH_3-COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + HO^-; \quad K_b = \frac{[CH_3-COOH][HO^-]}{[CH_3-COO^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[CH_3-COO^-][H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} \cdot \frac{[CH_3-COOH][HO^-]}{[CH_3-COO^-]} = K_{H_2O}$$

$$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a}; \quad K_b = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

5.2.52. Să se determine pH-ul unei soluţii de clorură de amoniu de concentraţie 1 molar ştiind valoarea constantei $K_{NH_4^+} = 5{,}55 \cdot 10^{-10}$.

5.2.53. În 100 ml apă se dizolvă 0,49 g NaCN (volumul soluţiei finale acelaşi). Să se determine pH-ul acestei soluţii şi gradul de hidroliză. $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.54. O soluţie cu volumul de 200 ml benzoat de sodiu conţine 0,1 mol sare. Să se determine pH-ul acestei soluţii cunoscînd $K_{C_6H_5-COO^-} = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$.

5.2.55. 50 ml soluţie $CH_3-COONa$ care conţin 0,1 mol sare se introduc într-un pahar Berzelius şi se diluează cu apă distilată pînă la un volum de 500 ml. Să se arate de cîte ori creşte gradul de hidroliză şi să se calculeze pH-ul soluţiei diluate. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.56. Ştiind că gradul de hidroliză al NaCN pentru o soluţie de concentraţie 0,1 molar este $1{,}58 \cdot 10^{-2}$, să se determine pH-ul acestei soluţii. $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

5.2.57. Să se calculeze concentraţia ionilor acetat într-o soluţie 10^{-2} molar de acetat de sodiu, dacă K_{CH_3COOH} este $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.58. Într-o soluţie de CH_3COONa cu volumul de 500 ml se introduc 0,05 mol CH_3COONa. Se obţine o soluţie cu pH = 9. Să se calculeze numărul de moli de sare în soluţie iniţială. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.59. Dintr-o soluție de concentrație 10^{-1} molar de NH_4Cl se scoate 1/4 din volumul ei și se înlocuiește cu apă distilată. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate. $K_{NH_4^+} = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

5.2.60. Într-o soluție cu volumul de 200 ml de CH_3COONa 0,5 molar se adaugă 0,02 moli CH_3—COONa. Să se calculeze gradul de hidroliză și pH-ul soluției finale. $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.61. Se amestecă 200 ml soluție HCN de concentrație 0,1 molar cu 200 ml soluție NaOH 0,1 molar. Să se determine pH-ul soluției după amestecare. $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare: 0,02 moli HCN; 0,02 moli NaOH, rezultă 0,02 moli NaCN. $CN^- + HOH \rightleftharpoons HCN + HO^-$; din (5.12) și (5.13) rezultă

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}C_m}{K_{HCN}}} = 1,118 \cdot 10^{-3}, \text{ (unde } C_m = 0,05); \ pH = 11,05.$$

5.2.62. Să se determine pH-ul unei soluții rezultate prin amestecarea a 100 ml soluție HCl 0,01 molar cu 100 ml soluție NH_4OH 0,01 molar ($K_{NH_4^+} = 5,55 \cdot 10^{-10}$).

5.2.63. 10 ml soluție acid benzoic de concentrație 0,1 molar se diluează cu apă distilată pînă la 100 ml și apoi se amestecă cu 50 ml soluție NaOH 0,02 molar. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate $K_{C_6H_5-COOH} = 6,6 \cdot 10^{-5}$.

5.2.64. 50 ml soluție NaOH de conc. 0,1 molar se amestecă cu 100 ml soluție CH_3COOH de concentrație 0,05 molar. Se diluează cu apă distilată amestecul rezultat pînă la volumul de 300 ml. Determinați pH-ul soluției rezultate și gradul ei de hidroliză. $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.65. 150 ml sol. NaOH 0,1 n se amestecă cu 150 ml sol HCN 0,05 molar. Să se determine pH-ul soluției rezultate. $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$.

Indicație. Se observă că NaOH este în exces. Se calculează pH-ul datorat bazei și apoi pH-ul cumulat, dat de bază și hidroliza sării rezultate. Se observă că nu este o diferență notabilă.

5.2.66. Volume egale de soluții de NaOH și CH_3—COOH de aceeași concentrație se amestecă obținîndu-se 400 ml soluție cu pH = 9. Să se determine concentrațiile celor două soluții. $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.67. Știind că pH-ul soluției unei sări de forma NaA de concentrație 10^{-1} molar este 8, să se calculeze constanta de aciditate și gradul de disociere a acidului slab HA de aceeași concentrație.

5.2.68. Se amestecă o soluție de NaOH cu o soluție de fenol, concentrațiile celor două soluții fiind în raportul [NaOH] : [C_6H_5—OH] = 1 : 4, volumul final al amestecului fiind 500 ml și pOH = 3. Să se calculeze concentrațiile celor două soluții și gradul de disociere al sării rezultate. $K_{C_6H_5-OH} = 10^{-10}$.

Indicație: nu există substanțe în exces.

Rezolvare

$n_1v_1 = n_2v_2$; $\frac{n_1}{n_2} = \frac{v_2}{v_1}$; $\frac{1}{4} = \frac{v_2}{v_1}$; $\frac{1+4}{1} = \frac{v_2+v_1}{v_2}$; 100 ml sol C_6H_5—OH și 400 ml sol NaOH,

$$C_{sare} = \frac{[HO^-]^2 \cdot K_a}{K_{H_2O}}; \quad C_{sare} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}; \quad C_{C_6H_5-OH} = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};$$

$$C_{NaOH} = 1{,}25 \cdot 10^{-2} mol \cdot l^{-1}; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = 10^{-3}.$$

5.2.69. Se dizolvă în apă 4 g NaOH formîndu-se o soluţie cu volumul de 2 l. În această soluţie se introduc 100 ml soluţie CH_3COOH de concentraţie 1 molar. Să se determine *p*H-ul acestei soluţii rezultată după amestecare. $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

5.2.70. Se consideră o soluţie de NH_3 de concentraţie 5 molar. Considerînd că constanta de bazicitate $K_{NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$ se cere:

a) — determinaţi *p*H-ul acestei soluţii;

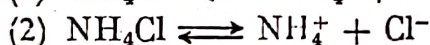
b) — determinaţi *p*H-ul unui amestec format dintr-un litru soluţie NH_3 5 molar şi 1 litru soluţie NH_4Cl 2 molar.

Rezolvare:

a) $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$; $K_b = \frac{[HO^-]^2}{C}$; $[HO^-] = 10^{-2}$ $pOH = 2$; $pH = 12$.

b) În amestec întîlnim echilibrele:


(1) $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$


(2) $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$

Prezenţa sării va face ca numărul ionilor NH_4^+ să crească, deci echilibrul (1) conform principiului lui Le Chatelier se va deplasa spre stînga; caracterul bazic al soluţiei se va micşora. Se va opera constanta de echilibru pentru (1), ţinînd seama de valoarea concentraţiilor participanţilor după amestecare:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_4OH]}$$

Metoda I. $$[NH_4^+] = \frac{\text{moli sare} + \text{moli } NH_4^+ \text{ din (1)}}{\text{volumul soluţiei}} = \frac{2 + x}{2}$$

unde (x = moli NH_4OH disociaţi în (1)). $x \ll 2$, deci $[NH_4^+] = 1\ mol \cdot l^{-1}$. $[HO^-]$ trebuie determinată.

$$[NH_4OH] = \frac{\text{moli iniţiali } NH_4OH - \text{moli disociaţi (1)}}{\text{volumul soluţiei}} = \frac{5 - x}{2}.$$

Dar $x \ll$, deci $[NH_4OH] = \frac{5}{2} = 2{,}5\ mol \cdot l^{-1}$

Deci, după aproximaţiile de mai sus: $K_{NH_3} = \frac{1 \cdot [HO^-]}{2{,}5}$; $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot l^{-1}$; $[H^+] = 2 \cdot 10^{-10}\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 9{,}7$.

Sintetizînd şi făcînd cîteva notaţii convenţionale:

$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$; C_S = concentraţia sării;

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$; C_B = concentraţia bazei (NH_4OH), $K_b = \frac{(C_S + C_{HO^-})\,C_{HO^-}}{C_B - C_{HO^-}}$, dar $C_S + C_{HO^-} \approx C_S$ (concentraţia iniţială a sării, şi $C_B - C_{HO^-} \approx C_B$ (concentraţia NH_4OH înainte de disociere). $K_b = \frac{C_S \cdot C_{HO^-}}{C_B}$;

$[HO^-] = K_b \cdot \frac{C_B}{C_S}$ (vezi 5.21).

Indicaţie: C_S, C_B sînt concentraţiile după amestecare.

Metoda a II-a. Folosim relaţiile (5.18) şi (5.1)

$K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$ (5.18) şi $[H^+][HO^-] = K_{H_2O}$ şi calculăm K_b şi respectiv $[HO^-]$ pe care le înlocuim în (5.21).

$$[HO^-] = K_b \frac{[BOH]}{C_{sare}}; \quad K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a}; \quad [HO^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]};$$

$$\frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot \frac{[BOH]}{C_{sare}}; \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{C_{sare}}{[BOH]} \ (5.22)$$

$K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-10}$; $[H^+] = 5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{2,5} = 2 \cdot 10^{-10}$ (aceeaşi valoare)

5.2.71. Cunoscînd că constanta de aciditate a NH_4^+ este $5 \cdot 10^{-10}$ mol·l^{-1}, să se determine pH-ul unei soluţii 0,1 normal de NH_3. La 1 litru din soluţia precedentă se adaugă 10,7 g NH_4Cl, sare care determină retrogradarea ionizării amoniacului (volumul soluţiei constant). Să se determine:

a) valoarea pH-ului soluţiei obţinute prin amestecare;

b) pH-ul soluţiei obţinute prin diluarea soluţiei de n ori. Ce concluzie puteţi trage?

Rezolvare:

a) $K_b = K_{NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$ din (5.18). Folosim relaţia (5.9) $K_b = \frac{[HO^-]^2}{C}$;

$[HO^-] = \sqrt{K_b C} = 1,41 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}; $[H^+] = 7,09 \cdot 10^{-12}$ mol·l^{-1}; $pH = 11,15$;

$[HO^-] = K_b \frac{[BOH]}{C_{sare}}$ (5.21), unde $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

$[BOH]$ este 0,1, iar C_{sare} este 0,2; $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,2}$ mol·l^{-1}, sau mai direct după $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{sare}}{[BOH]}$ (5.22); $[H^+] = 5 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 10^{-9}$ mol·l^{-1}; $pH = 9$ (scade caracterul bazic).

b) În relația (5.21) se observă că prin diluare de n ori, raportul $\frac{[BOH]}{C_{sare}}$ rămîne constant, deci pH-ul soluțiilor tampon va rămîne constant prin diluare.

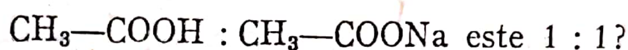
5.2.72. O soluție de CH_3—COOH cu volumul de 500 ml are concentrația 0,05 molar. Se cere:

a) determinați pH-ul acestei soluții;

b) ce cantitate de acetat de sodiu (CH_3—COONa) va trebui adăugată la această soluție pentru a obține o soluție cu $pH = 4$?

Obs.: volumul soluției nu se schimbă prin adăugare de sare; $K_{CH_3-COO^-} = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

c) ce valoare va avea pH-ul soluției, dacă raportul molar


CH_3—COOH : CH_3—COONa este 1 : 1?

Rezolvare:

a) Din (5.18) se determină K_a și se înlocuiește această valoare în (5.19)

$$K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C} = 9,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad pH = 3,02.$$

b) În (5.19) trebuia ca $[H^+] = 10^{-4}$; $[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{C_{sare}}$;

$$C_{sare} = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}; \quad C_{sare} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05}{10^{-4}} = 0,009 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Pentru cei 500 ml soluție: $\frac{0,009}{2} \cdot 82 = 0,369$ g sare, unde 82 este masa acetatului de sodiu.

c) Dacă raportul molar CH_3—COOH : CH_3—COONa = 1 : 1, în relația (5.19)

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{C_{sare}}; \quad [HA] = C_{sare}, \text{ deci } [H^+] = K_a; \quad [H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,74.$$

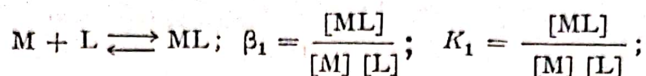
5.2.73. La 200 ml soluție de H—COOH ce conține $5 \cdot 10^{-3}$ moli se adaugă 800 ml soluție H—COONa 10^{-2} molar. Se cere pH-ul soluției rezultate.

$$K_{HCOOH} = 2,1 \cdot 10^{-4}.$$

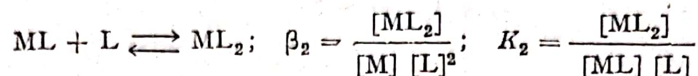
5.3. ECHILIBRE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Breviar

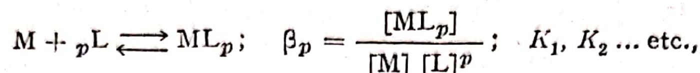
Considerăm o sare $M_mA_n \rightleftarrows m\,M + n\,A$. În prezența ligandului L, se formează combinații complexe de forma ML, $ML_2 \ldots ML_p$.



$$M + L \rightleftarrows ML;\quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]};\quad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]};$$



$$ML + L \rightleftarrows ML_2;\quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M]\,[L]^2};\quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\,[L]}$$



$$M + {}_pL \rightleftarrows ML_p;\quad \beta_p = \frac{[ML_p]}{[M]\,[L]^p};\quad K_1, K_2 \ldots \text{etc.},$$

sînt constantele de stabilitate; $\frac{1}{K_1}$, $\frac{1}{K_2}$ ... etc. sînt constantele de instalbilitate (pentru reacția $ML \rightleftarrows M + L$ etc. ...).

5.3.1. Să se denumească și să se stabilească numerele de oxidare ale ionilor și grupărilor din următoarele combinații complexe: $K_2[Zn(CN)_4]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Fe(CN)_6]$, $Na[Cd(CN)_4]$, $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$, $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$.

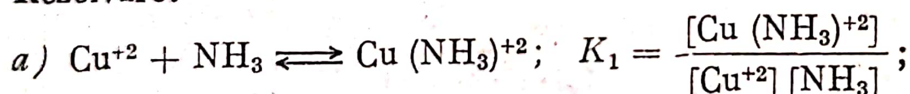
5.3.2. Într-o soluție în care se află ioni de Cu^{+2} se adaugă NH_3. Pe lîngă formarea ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ se mai formează și toate etapele lui intermediare caracterizate prin constantele de stabilitate K_1, K_2, K_3, K_4.

a) Scrieți ecuațiile de formare în trepte a complecșilor, precum și expresiile constantelor de stabilitate.

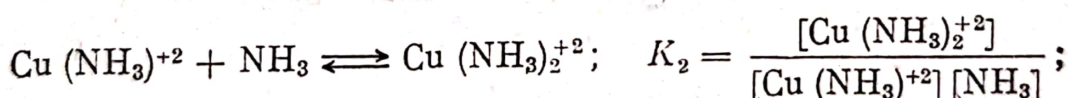
b) Demonstrați că produsul $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \beta_4$.

c) Scrieți ecuațiile echilibrelor totale de formare în trepte a aminelor complexe caracterizate prin constantele de formare β_1, β_2, β_3, β_4.

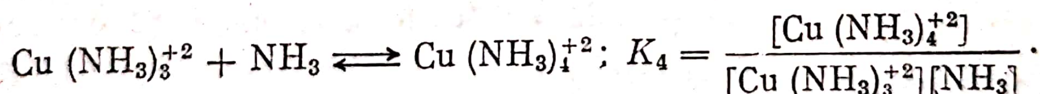
Rezolvare:



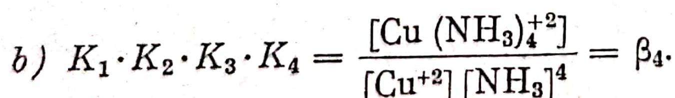
$$a)\ Cu^{+2} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{+2};\quad K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{+2}]}{[Cu^{+2}]\,[NH_3]};$$



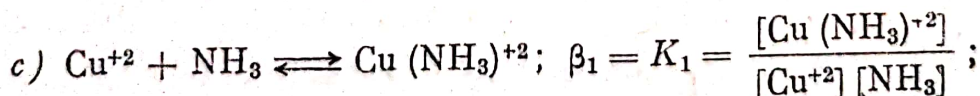
$$Cu(NH_3)^{+2} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{+2};\quad K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{+2}]}{[Cu(NH_3)^{+2}]\,[NH_3]};$$



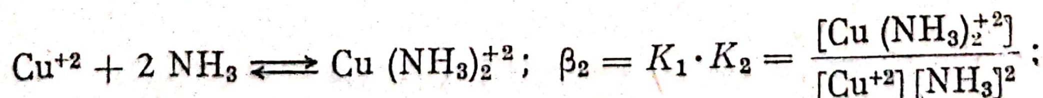
$$Cu(NH_3)_3^{+2} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{+2};\quad K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{+2}]}{[Cu(NH_3)_3^{+2}]\,[NH_3]}.$$



$$b)\ K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{+2}]}{[Cu^{+2}]\,[NH_3]^4} = \beta_4.$$

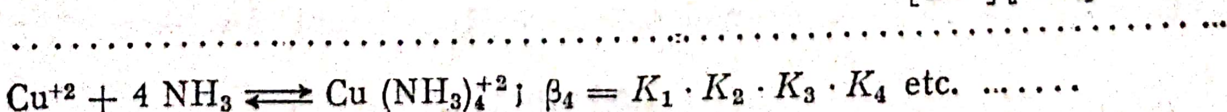


$$c)\ Cu^{+2} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{+2};\quad \beta_1 = K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{+2}]}{[Cu^{+2}]\,[NH_3]};$$



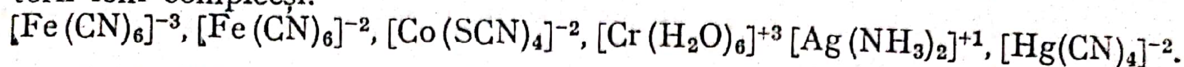
$$Cu^{+2} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{+2};\quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{+2}]}{[Cu^{+2}]\,[NH_3]^2};$$

. . . .



$$Cu^{+2} + 4\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{+2};\quad \beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \text{ etc. } \ldots\ldots$$

5.3.3. Scrieţi expresiile constantelor totale de instabilitate pentru următorii ioni complecşi.



$[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Fe(CN)_6]^{-2}$, $[Co(SCN)_4]^{-2}$, $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ $[Ag(NH_3)_2]^{+1}$, $[Hg(CN)_4]^{-2}$.

5.3.4. Valoarea constantei de instabilitate a ionului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ este $6,8 \cdot 10^{-8}$. Să se calculeze concentraţia ionilor de Ag^+ şi NH_3 într-o soluţie de concentraţie 10^{-2} molar de $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Rezolvare:

Se calculează numărul de ioni de Ag^+, respectiv NH_3, din constanta de instabilitate, ca la o problemă obişnuită de echilibru.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3; \quad K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

	$[Ag(NH_3)_2]^+$	Ag^+	NH_3
I $(mol \cdot l^{-1})$	0,01	0	0
C $(mol \cdot l^{-1})$	x	0	0
E $(mol \cdot l^{-1})$	$0,01 - x$	x	$2x$

$$K = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01 - x} = 6,8 \cdot 10^{-8}; \quad x << 0,01; \quad 0,01 - x \longrightarrow 0,01$$

$$4\,x^3 = 6,8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}; \quad x = 5,54 \cdot 10^{-4}.$$

$$[Ag^+] = 5,54 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}; \quad [NH_3] = 11,08 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}.$$

5.3.5. Cunoscîndu-se valoarea constantei de instabilitate pentru complexul $[Zn(NH_3)_4]^{+2} \rightleftarrows Zn^{+2} + 4\,NH_3$; $K = 4 \cdot 10^{-10}$ ioni $g \cdot l^{-1}$, să se determine valoarea concentraţiei ionului de Zn^{+2} la echilibru dacă în 200 cm^3 soluţie complex s-au format 10^{-1} mol de $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$.

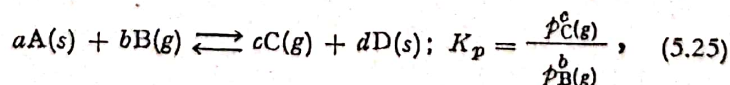
5.3.6. Determinaţi raportul molar $[Ag^+] : [Ag(CN)_2]^-$ la echilibru, dacă valoarea constantei de stabilitate pentru reacţia $[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$ este $K = 10^{21}$ şi se descompun 10^{-2} $mol \cdot l^{-1}$ complex.

5.3.7. Într-o soluţie cu volumul de 1 l în care se găseşte $K[Ag(CN)_2]$ de concentraţie 0,1 molar se introduc 0,2 moli NaCN. Cunoscîndu-se valoarea constantei de instabilitate pentru complexul de mai sus ca avînd valoarea $K_{inst} = 1 \cdot 10^{-21}$, să se determine concentraţiile la echilibru ale ionilor existenţi.

5.4. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Breviar.

Într-o reacţie de tipul:



$$aA(s) + bB(g) \rightleftarrows cC(g) + dD(s); \quad K_p = \frac{p^c_{C(g)}}{p^b_{B(g)}}, \quad (5.25)$$

Pentru un precipitat de forma $B^{+n}_m A^{-m}_n$, solubilitatea se calculează după formula:

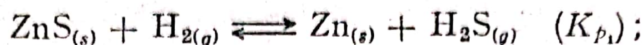
$$S = \sqrt{\frac{P_S}{m^m \cdot n^n}} \quad (5.26)$$

unde P_S reprezintă produsul de solubilitate. $P_S = [B^{+n}]^m \cdot [A^{-m}]^n$. (5.27)
Pentru ca un precipitat să se formeze, produsul de mai sus trebuie să fie mai mare decît P_S.

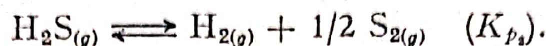
A. Echilibre solid-gaz

5.4.1. Într-un recipient închis se trece un curent de hidrogen peste ZnS la temperatură ridicată.

Au loc următoarele reacţii de echilibru:



$$ZnS_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons Zn_{(s)} + H_2S_{(g)} \quad (K_{p_1});$$



$$H_2S_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 1/2\ S_{2(g)} \quad (K_{p_2}).$$

Calculaţi presiunea sulfului în amestec la echilibru în funcţie de K_{p_1} şi K_{p_2}.

Rezolvare:

Constanta totală de reacţie se obţine din produsul celor două constante.

$$K_{p_1} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}; \quad K_{p_2} = \frac{p_{H_2}\sqrt{p_{S_2}}}{p_{H_2S}}; \quad K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \sqrt{p_{S_2}},$$

sau însumînd cele două reacţii



$$ZnS \rightleftharpoons Zn + 1/2\ S_2;$$

$$K_p = \sqrt{p_{S_2}} = K_{p_1} \cdot K_{p_2}.$$

5.4.2. La reducerea CO_2 cu C şi obţinerea de CO la temperatura de 800°C, constanta de echilibru K_p are valoarea 10 atm pentru reacţia: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$.

Să se calculeze densitatea amestecului rezultat la echilibru în raport cu componentul cel mai greu. (*Indicaţie*: se lucrează la presiunea de 1 atm.)

Rezolvare:	$CO_2 + C \rightleftharpoons$	$2CO$	Total
I (mol)	1	0	
C mol)	α	0	
E (mol)	$1 - \alpha$	2α	$1 + \alpha$

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\, p\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\, p}; \quad p = 1 \text{ atm}; \quad K_p = 10 \text{ atm}; \quad \alpha = 0{,}84.$$

$x_{CO} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{1{,}68}{1{,}84} = 0{,}9$; $x_{CO_2} = 0{,}1$; se calculează masa moleculară medie:

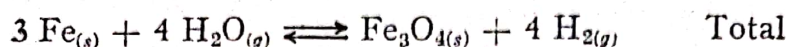
$$\overline{M} = 0{,}9 \cdot 28 + 0{,}1 \cdot 44 = 29{,}6$$

$$d_{CO_2} = \frac{29{,}6}{44} = 0{,}67.$$

5.4.3. La trecerea vaporilor de apă peste fierul înroşit la temperatura de 1 000°C, presiunea totală în sistem este 4 000 $N \cdot m^{-2}$, din care presiunea apei (vapori) este 1 790 $N \cdot m^{-2}$. Să se determine concentraţia hidrogenului în amestecul gazos la temperatura de 1000°C şi presiunea atmosferică.

Rezolvare:

Se calculează valoarea constantei K_p.



$3\,Fe_{(s)} + 4\,H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(s)} + 4\,H_{2(g)}$	H_2O	H_2	Total
I (mol)	1	0	
C (mol)	α	0	
E (mol)	$1-\alpha$	α	1

$$K_p = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^4 = \left(\frac{p_{total} - p_{H_2O}}{p_{H_2O}}\right)^4 = \left(\frac{4000 - 1790}{1790}\right)^4 = 2{,}323.$$

$K_p = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^4$; $\alpha = 0{,}55$. Amestecul gazos conține la temperatura de 1000°C maximum 55 % H_2 în momentul stabilirii echilibrului.

5.4.4. Pentru reacția $Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons 3\,FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$ la temperatura de 900 K, la presiunea de 4 atm în momentul echilibrului s-a calculat $K_p = 1{,}5$.

Să se calculeze procentul de CO reacționat dacă inițial amestecul conținea 1,5 moli Fe_3O_4 și 2 moli CO. Care va fi densitatea amestecului gazos în momentul echilibrului, în condiții normale.

5.4.5. Știind că la presiunea totală de 1 atm și 1000 K în momentul echilibrului, pentru reacția:
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)}$, $K_c = 6{,}5$ mol · l^{-1}, să se determine compoziția în procente de volum și de masă a amestecului gazos rezultat.

5.4.6. La temperatura de 800 K pentru reacția $2\,CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)}$, amestecul de echilibru conține 0,1 mol · l^{-1} CO_2. Să se determine valoarea constantei K_p pentru aceste condiții, cunoscînd $\alpha = 0{,}857$.

5.4.7. Pentru reacția $NaNO_{3(l)} \rightleftharpoons NaNO_{2(s)} + 1/2O_{2(g)}$, $K_p = 2$ atm$^{1/2}$, la temperatura de 750 K.

a) Să se calculeze valoarea constantei K_c la această temperatură.

5.4.8. La temperatura de 600°C poate avea loc reacția $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$. Știind că valoarea constantei de echilibru $K_p = 4 \cdot 10^{-2}$ atm, iar presiunea la echilibru 2 atm, să se calculeze densitatea amestecului gazos la echilibru în condițiile problemei.

5.4.9. În reacția $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + 2\,D_{(g)}$, amestecul inițial aflat la presiunea de 2 atm conține 1 mol · l^{-1} A și 1,5 mol · l^{-1} B, temperatura de lucru este 200 K, iar în amestecul final se găsesc 1,5 mol · l^{-1} D, să se determine K_p și procentul de substanță B reacționat.

B. Echilibre solid-lichid

5.4.10. Se amestecă 10 ml soluție $AgNO_3$ 10^{-2} molar cu 40 ml soluție NaCl $2 \cdot 10^{-2}$ molar. Să se arate dacă va avea loc formarea unui precipitat. $P_{S\,AgCl} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$ mol^2 · l^{-2}.

Rezolvare:

$P_S = [Ag^+][Cl^-]$. Deci va trebui să calculăm concentrațiile ionilor de Ag^+ și Cl^- după amestecare și să comparăm valoarea obținută prin efectuarea produsului, cu valoarea produsului de solubilitate P_S.

$$[Ag^+] = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{50} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \text{ (ion} \cdot g \cdot l^{-1})$$

$$[Cl^-] = \frac{40 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{50} = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$[Ag^+][Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-2} = 3{,}2 \cdot 10^{-5}$, valoare mai mare decît $1{,}0 \cdot 10^{-10}$. Deci precipitarea va avea loc.

5.4.11. Cîte grame de ioni de Pb^{+2} se găsesc în 200 cm³ soluție saturată de $PbSO_4$? $P_{S_{PbSO_4}} = 2 \cdot 10^{-8}$ mol² · l⁻².

Rezolvare:

$$[Pb^{+2}] = [SO_4^{-2}] = \sqrt{P_{S_{PbSO_4}}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}41 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Într-un litru de soluție se vor găsi 0,004 mol · l⁻¹ ioni Pb^{+2}; în 200 cm³ $\frac{1{,}41 \cdot 10^{-4} \cdot 200}{1000} = 2{,}82 \cdot 10^{-5}$ mol (ioni) Pb^{+2}, respectiv $2{,}82 \cdot 10^{-5} \cdot 207 = 5{,}83 \cdot 10^{-3}$ g ioni de Pb^{+2}.

5.4.12. Se diluează cu apă distilată 100 cm³ soluție saturată $CaSO_4$ pînă la un volum de 2 l soluție. Să se calculeze concentrația ionilor de Ca^{+2} în soluția diluată. $P_{S_{CaSO_4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol² · l⁻².

5.4.13. 5 cm³ soluție $Pb(NO_3)_2$ de concentrație 10^{-2} molar se diluează pînă la 100 cm³ și se amestecă cu un volum egal de soluție H_2SO_4 de conc. 10^{-2} molar. Să se arate dacă va avea loc formarea de precipitat și apoi să se calculeze concentrația ionului de Pb^{+2} și respectiv SO_4^{-2} în soluția nou formată. $P_{S_{PbSO_4}} = 2 \cdot 10^{-8}$ mol² · l⁻².

5.4.14. Considerînd că dispunem de două soluții saturate de $PbSO_4$ și respectiv $CaSO_4$ de volume egale, în care din cele două soluții va trebui adăugată mai multă soluție de $BaCl_2$ pentru precipitarea ionilor de SO_4^{-2} existenți în soluție?

$$P_{S_{PbSO_4}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}; \; P_{S_{CaSO_4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}.$$

5.4.15. Cîtă apă este necesară pentru a dizolva 0,5 g de Ag_2SO_4? $P_{S_{Ag_2SO_4}} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ mol³ · l⁻³.

5.4.16. Cunoscîndu-se produsul de solubilitate al Ag_2CO_3 ca avînd valoarea $P_S = 8{,}2 \cdot 10^{-12}$ mol³ · l⁻³, să se calculeze solubilitatea acestei sări exprimată în grame și moli la 1 litru de soluție.

5.4.17. Un volum de soluție de $CaCl_2$ de conc. 10^{-2} molar se amestecă cu trei volume soluție H_2SO_4 de conc. 10^{-4} molar. Arătați dacă se va forma precipitat și care va fi concentrația ionilor existenți în soluție după amestecare.

$$P_{S_{CaSO_4}} = 2{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot l^{-2}.$$

5.4.18. Se amestecă 10 ml soluţie $BaCl_2$ 10^{-2} molar cu 10 ml soluţie H_2SO_4 10^{-2} normal. Amestecul se diluează cu apă distilată pînă la un volum de 1 litru. Să se arate dacă mai există precipitat după diluare şi să se calculeze concentraţia ionilor de Ba^{+2} în soluţia finală.

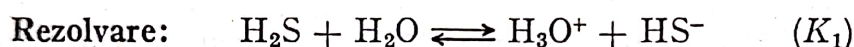
$$P_{S_{BaSO_4}} = 1,5 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

5.4.19. Cunoscînd valoarea concentraţiei ionului de Ag^+ într-o soluţie saturată de Ag_2CO_3 ca fiind $2,54 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, să se calculeze valoarea produsului de solubilitate şi cantitatea în ioni de Ag^+ existentă în 200 cm^3 soluţie saturată.

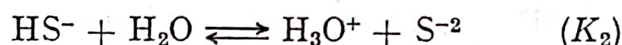
***5.4.20.** Cunoscîndu-se valoarea produsului de solubilitate pentru $Ag(OH)^2$ ca fiind $P_{S_{Ag(OH)_2}} = 2 \cdot 10^{-8}\ \text{mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$, să se determine *p*H-ul unei soluţii saturate de $Ag(OH)_2$.

***5.4.21.** Să se calculeze produsul de solubilitate al H_2S considerînd că o soluţie saturată are concentraţia molară 0,1, iar valorile constantelor de aciditate pentru cele două trepte de disociere sînt $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ respectiv $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Rezolvare:



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad (K_1)$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{-2} \qquad (K_2)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HS^-]}{[H_2S]}\ ;\ K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[S^{-2}]}{[HS^-]}\ ;$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_3O^+]^2\,[S^{-2}]}{[H_2S]} = 1,3 \cdot 10^{-20}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2};$$

$$P_S = [H_3O^+]^2 \cdot [S^{-2}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-21}\ \text{mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}.$$

Peste această valoare substanţa trece în stare gazoasă.

6. PROBLEME RECAPITULATIVE

6.1. Un amestec echimolecular format din clorurile a două nemetale vecine în sistemul periodic, la starea de oxidaţie maximă, conţine 86,1% halogen. Determinaţi formulele celor două cloruri dacă se cunoaşte că cele două nemetale conţin acelaşi număr de neutroni, iar starea de oxidare a elementului cu caracter mai slab electronegativ este de 6,2 ori mai mică decît numărul de masă al acestuia.

6.2. O substanţă binară A conţine 57,1428% oxigen şi prin oxidare trece într-o substanţă B ce conţine 72,73% oxigen. Un amestec echimolecular al substanţei A şi hidrogen are $\rho = 0,67\ g \cdot l^{-1}$ (c.n.), iar un volum de 6,72 l (c.n.) amestec A + B barbotat prin soluţie de barită formează 19,7 g precipitat. Să se indice:

a) numerele de oxidare ale atomilor din compuşii A şi B;

b) compoziţia molară şi masică a amestecului de gaze;

c) raportul presiunilor parţiale ale celor două gaze din amestec.

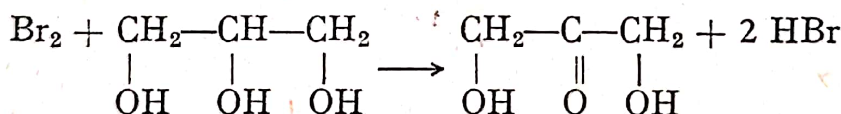
6.3. În reacţia hidrogenului cu 21,3 g clor se formează 8,96 l amestec gazos verzui; componentul în exces reacţionează cu 61,7 g bromură şi iodură de potasiu. Determinaţi compoziţia molară a amestecului de săruri de potasiu.

6.4. Unei probe de 0,4 g glicerină i se adaugă 100 cm³ soluţie bromat-bromură de K 0,1 *n* în mediu de H_2SO_4 şi soluţie de KI 10%. Iodul pus în libertate se titrează cu 20 cm³ soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*. Determinaţi puritatea glicerinei, ştiind că această substanţă se oxidează la dihidroxiacetonă.

Rezolvare:



$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,K_2SO_4 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$



$$Br_2 + \underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} \longrightarrow \underset{OH}{CH_2}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{CH_2} + 2\,HBr$$



$$Br_2 + 2\,KI \longrightarrow 2\,KBr + I_2$$



$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

Nr. echivalenţi $Na_2S_2O_3 = 20 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}$ = nr. echivalenţi I_2 = nr. echivalenţi Br_2 exces.

Echivalenţii Br_2 ce reacţionează cu glicerina $= 0,1 \cdot 10^{-1} - 20 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 0,8 \cdot 10^{-2}$.

1 mol Br_2 (2 echivalenţi) $\longrightarrow$ moli glicerină $= 0,4 \cdot 10^{-2}$ (0,368 g); 92%.

6.5. Se arde o tonă de pirită de puritate 60% cu 1940,4 m^3 aer (20% O_2). Dacă cenușa piritică mai conține 3,9% sulf și impuritățile sînt nevolatile și nesulfuroase să se determine compoziția volumică a amestecului de gaze obținut după arderea piritei.

6.6. Ce volum de soluție normală de $KMnO_4$ reacționează cu 1,38 g acid salicilic? Stabiliți procesul redox și stabiliți echivalentul acidului salicilic.

6.7. Un aliaj ce cîntărește 15 g se tratează cu NaOH și unul din metale, dizolvîndu-se total degajă 5,6 l (c.n.) gaz. Reziduului rămas după tratarea cu hidroxid i se adaugă la fierbere HNO_3 concentrat. După răcire, soluția tratată cu tampon amoniacal formează un precipitat roșu brun ce prin calcinare dă 8 g oxid metalic.

Ultimul metal se dizolvă în HNO_3 conc. și se poate identifica din soluție prin reacția cu ferocianură de potasiu, obținîndu-se un precipitat brun roșcat. Identificați metalele și compoziția aliajului.

6.8. Se dizolvă în apă 20 g soluție H_2SO_4 98% formîndu-se o soluție de concentrație 4,9% și căldură specifică de 4,18 $J \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$. Să se determine creșterea temperaturii dacă $\Delta H_{dizolvare} = -76{,}58\ kJ \cdot mol^{-1}$. Soluția se împarte în două. Prima parte din soluție se neutralizează cu NaOH; iar în a doua se introduc electrozi de Zn și Cu.

Stabiliți valoarea căldurii degajate la neutralizare cu NaOH și funcționarea pilei. Dacă anodul este din plumb, cum va funcționa?

6.9. Celulele galvanice:

(1) $Mg\,|\,MgSO_4$ 0,1 $m\,||$ KCl saturat, $Hg_2Cl_2\,|\,Hg$

(2) $Fe\,|\,FeSO_4$ 0,1 $m\,||$ KCl saturat, $Hg_2Cl_2\,|\,Hg$

au tensiunile electromotoare $E_1 = 2{,}5825$ V și $E_2 = 0{,}741$ V. Să se determine valoarea potențialelor standard pentru electrozii metalici. Ce potențial va avea pila formată din electrozii celor două metale în condiții standard?

Indicație: valorile electrozilor de referință în breviar.

6.10. Într-un calorimetru se efectuează reacția dintre 6,53 g Zn și $CuSO_4$, degajîndu-se o căldură de reacție de 23,28 kJ. Dacă în același calorimetru se introduce o pilă Daniel și-n circuitul exterior se leagă un motor electric funcționînd în condiții reversibile se măsoară în calorimetru căldura degajată 2,05 kJ. Determinați lucrul mecanic util (ΔG) și tensiunea electromotoare standard a pilei Daniel.

6.11. La titrarea a 100 cm^3 soluție de HCl cu 100 cm^3 soluție de NaOH 0,1 M, potențialul determinat cu un cuplu de electrozi de hidrogen și calomel saturat a fost 0,263 V.

Determinați concentrația molară a soluției de HCl.

*6.12. Determinați valoarea potențialului catodic la electroliza unei soluții de $ZnSO_4$ de conc. 1 M în mediu amoniacal 1 M, dacă constanta de instabilitate k : $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 4 \cdot 10^{-10}$. Explicați de ce depunerea selectivă a mai multor ioni metalici cu ε° apropiate se realizează în mediu amoniacal.

Indicație: formula se găsește la Breviar, capitolul 1.

6.13. În soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 moli $CuSO_4$ anhidru se introduce o plăcuță de Fe. Dacă după un timp, masa plăcuții a crescut cu 0,4 g să se determine:

a) masa cantității de metal depusă pe plăcuța de Fe;

b) pila electrică bazată pe reacția respectivă.

upă scoaterea plăcuței de Fe, soluția rămasă se supune electrolizei cu electrozi inerți. Ce cantitate de curent (Ah) va fi necesară pentru depunerea totală a metalului cu caracter mai slab reducător.

6.14. Două plăcuțe identice ca dimensiune, formă și masă, confecționate din fontă cu un procent de 5% cîntăresc împreună 2,36 g. Amîndouă sînt ținute același timp îndelungat, una în apă pură, iar alta în aer umed.

a) Care din cele două plăcuțe se corodează mai mult?

b) Care sînt reacțiile probabile care însoțesc fenomenul de ruginire?

c) Cîte grame ar cîntări una din plăcuțe dacă ar rugini complet?

d) Ce factori influențează viteza de coroziune?

6.15. Pentru reacția $A + B \longrightarrow C$ se cunosc următoarele date:

a) viteza se dublează cînd concentrația lui B se dublează iar concentrația lui A rămîne neschimbată;

b) viteza crește de 16 ori cînd ambele concentrații se dublează. Care este expresia vitezei de reacție și care vor fi unitățile de măsură ale constantei k?

Rezolvare:

Se face raportul între viteze:

a) $$\frac{v = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}}{2v = k[A]^{n_A}[2\ B]^{n_B}};\quad 2 = 2^{n_B};\quad n_B = 1.$$

b) $$\frac{v = k\,[A]^{n_A}\,[B]}{16\,v = k[2\,A]^{n_A}[2\,B]};\quad 16 = 2^{n_A}\cdot 2;\quad n_A = 3,$$

deci

$$v = k[A]^3\,[B];\quad \langle k\rangle = l^3\cdot mol^{-3}\cdot t^{-1}.$$

6.16. Pentru reacția $NO + Cl_2 \longrightarrow NOCl_2$ s-au obținut următoarele date:

Viteza inițială ($mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$)	Conc. inițială NO ($mol\cdot l^{-1}$)	Conc. inițială Cl_2 ($mol\cdot l^{-1}$)
1) 0,02	0,5	0;5
2) 0,08	1	0,5
3) 0,16	1	1

Să se stabilească expresia vitezei de reacție.

6.17. Pentru reacția $A + B \longrightarrow C$ se cunosc următoarele date:

Viteza inițială ($mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$)	[A] $mol\cdot l^{-1}$	[B] $mol\cdot l^{-1}$
1) 0,1	2	3
2) 0,9	6	3
3) 0,9	6	6

Să se stabilească expresia vitezei de reacție.

6.18. O reacție decurge cu viteza $v = 4 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} · s^{-1} la o concentrație de 0,1 *M*. Care este valoarea lui k(l · mol^{-1} · s^{-1})?

6.19. Să se arate și să explice care din unitățile de măsură de mai jos sînt reale, pentru constanta de viteză a unei reacții.

a) $\sqrt{mol^{-3/2} \cdot l^{3/2} \cdot s}$;

b) $mol^2 \cdot l^2 \cdot s^{-1}$;

c) $mol^{-1} \cdot l \cdot min^{-1}$;

d) $mol^{-1} \cdot l \cdot s$;

e) $\sqrt{mol \cdot l^2 \cdot s^{-2}}$.

6.20. Pentru reacția $A + B + 2\,C \longrightarrow D + E$, expresia vitezei de reacție este $v = k\,[A][C]$. Care va fi mecanismul posibil al acestei reacții?

6.21. În cazurile de intoxicație cu oxid de carbon, viteza de formare a oxihemoglobinei este $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1} · s^{-1}. Calculați concentrația oxigenului în sînge, dacă valoarea vitezei specifice la temperatura corpului este $k = 2{,}1 \cdot 10^6$ l · mol^{-1} · s^{-1} și concentrația hemoglobinei în capilarele pulmonare este $8 \cdot 10^{-6}$ molar. Care va fi viteza de formare a oxihemoglobinei în condiții normale dacă concentrația oxigenului este $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ molar.

***6.22.** Pentru reacția $A + B \longrightarrow C + D$, se introduc 0,1 moli substanță A și respectiv 0,1 moli substanță B în apă, obținîndu-se 2 l soluție.

Se observă că după 10 minute substanța A a reacționat în proporție de 40%. Se cere:

a) calculați constanta de viteză;

b) calculați timpul necesar pentru dispariția a $\frac{1}{2}$ A, $\frac{1}{4}$ A, $\frac{1}{8}$ A, $\frac{1}{16}$ A și, după ce ați determinat aceste valori, scrieți expresia vitezei de reacție după ce ați construit curba care reprezintă variația concentrației substanței A în funcție de timp.

Indicație. Se folosește forma integrală a ecuației de viteză de ord. 2.

***6.23.** Reprezentînd grafic logaritmul (lg) presiunilor parțiale de N_2O_5 în funcție de timp (s) se obține o dreaptă, a cărei pantă este egală cu $0{,}585 \cdot 10^{-4}$. Știind că $E_a = 104{,}5$ kJ · mol^{-1} să se determine:

a) valoarea constantei A și semnificația acesteia ($T = 313$ K);

b) timpul în care presiunea parțială a N_2O_5 se reduce cu 60%.

6.24. Se supune reacției de invertire o soluție de zahăr cu concentrația determinată zaharimetric de 0,5%. După 50 de ore concentrația scade la 0,4%. Să se determine:

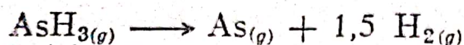
a) timpul de înjumătățire;

b) randamentul reacției după 100 de ore.

Indicație: reacția este de ordinul 1.

6.25. Pentru reacția cu cinetică de ordinul 1, de descompunere a hidrogenului arseniat în componente la $T = 628$ K s-a determinat $k = 0{,}1$ h^{-1}. Să se calculeze de cîte ori va crește presiunea după 5 ore, într-un recipient închis, în care se găsea inițial AsH_3 pur la presiunea p_0.

Rezolvare:



$AsH_{3(g)} \longrightarrow As_{(g)} + 1{,}5\ H_{2(g)}$

Inițial C_0; după descompunere: $C_t = C_0(1-\alpha) + C_0\alpha + 1{,}5\ C_0\alpha = C_0(1 + 1{,}5\alpha)$; $\frac{p_0}{p} = \frac{C_0RT}{C_0(1+1{,}5\alpha)RT}$; $k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_0-\alpha C_0} = 0{,}4\ C_0$; $\frac{p}{p_0} = 1 + 1{,}5\alpha$; $p = 1{,}6\ p_0$.

***6.26.** Pentru reacția de ord I $X_{(g)} \longrightarrow Y_{(g)} + Z_{(g)}$, constanta de viteză are valoarea $2 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ la o anumită temperatură. Să se calculeze presiunea din recipient după 5 ore, dacă presiunea inițială a fost $1{,}013 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$.

6.27. Într-un reactor de 1 m^3 are loc transformarea a 500 moli substanța X, transformare a cărei viteză specifică este $k = 0{,}1\ h^{-1}$. Ce cantitate de substanță X a reacționat după 16 h? Care este raportul vitezelor de reacție?

6.28. Izotopul $^{87}_{37}Rb$ cu $t_{1/2} = 4{,}3 \cdot 10^{10}$ ani și care se găsește în proporție de 29% în elementul natural suferă o dezintegrare obținîndu-se un izotop al stronțiului. Determinați numărul de nuclee nedezintegrate din 2 g element natural după 1 miliard de ani.

6.29. Dacă viteza unei reacții crește de 27 de ori cînd temperatura crește cu 30°, să se determine de cîte ori crește viteza de reacție dacă temperatura crește cu 20°.

Rezolvare:

$$k_{t+n\cdot 10} = \gamma^n k_t;\quad k_{t+3\cdot 10} = \gamma^3 k_t.$$

$$\frac{k_{t+3\cdot 10}}{k_t} = \gamma^3 = 27;\quad \gamma = 3;\quad \frac{k_{t+2\cdot 10}}{k_t} = \gamma^2 = 9 \text{ (crește de 9 ori).}$$

6.30. La hidroliza acetatului de metil de concentrație $0{,}005\ mol \cdot l^{-1}$ cu soluție de NaOH cu concentrația de $0{,}08\ mol \cdot l^{-1}$ s-a determinat concentrația esterului saponificat prin titrarea unor probe de 10 ml cu soluție de HCl $10^{-3}\ n$. S-au obținut următoarele date experimentale:

t (min)	4	10	22	48
V_{HCl} (cm^3)	15	27,3	38,5	46,5

Să se determine ordinul de reacție prin metoda analitică integrală:

Indicație: $k = \frac{1}{t(C_{bază} - C_{ester})} \ln \frac{C_{ester}(C_{bază} - x)}{C_{bază}(C_{ester} - x)}$.

Rezolvare:

Se consideră că reacția este de ordinul 2. Se calculează x în moli din volumele de soluție de HCl consumate

$$x = \frac{V_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{10^{-4}};\quad \text{se înlocuiește în relație;}$$

$$k = 0{,}3\ l\ mol^{-1} \cdot min^{-1}.$$

6.31. Dacă aceeași reacție A $\longrightarrow$ produși, s-a realizat cu aceeași concentrație C_0 atît în fază gazoasă cît și în fază lichidă; s-a determinat că pentru reacția în fază lichidă $V_1 = V_0 \cdot C_0$ și valoarea factorului preexponențial este mult mai mare.

Dacă valoarea factorului preexponențial în fază gazoasă este 1730 s^{-1} să se explice:

a) ordinul de reacție în cele două medii:

b) de ce factorul preexponențial este mai mare în fază lichidă;

c) de ce mecanismul radicalic din fază gazoasă nu poate fi întîlnit în fază lichidă.

6.32. Descompunerea termică a acetaldehidei $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ la 773 K este caracterizată de factorul preexponențial $A = 9{,}3 \cdot 10^8$ $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Dacă după 2 minute presiunea totală din recipient a fost $57 \cdot 852{,}2$ $N \cdot m^{-2}$, iar concentrația inițială a fost 7 $mol \cdot m^{-3}$, să se determine valoarea energiei de activare a reacției.

Rezolvare:

Inițial C_0; se descompun $C_0\, x$ moli; final $C_0(1+x)$; $p = C_0(1+x)\,RT$;

$$C = C_0(1-x) = 2C_0 - \frac{p}{RT} = 5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \left(R = 8{,}31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol K}}\right); \quad k =$$

$$= \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = 4{,}76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \quad E_a = \left(\ln \frac{A}{K}\right) \cdot RT;$$

$$E_a = 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

*6.33. Se nitrează benzenul cu 161,5 kg amestec nitrant obținut din 100 kg soluție H_2SO_4 98 % și caracterizat prin raportul dintre masa de H_2SO_4 și apă (capacitatea de deshidratare) $CD_i = 5$. Dacă pentru același amestec sulfonitric $CD_i = 4$, de cîte ori scade viteza de reacție; care este concentrația soluției în HNO_3 în cele două cazuri?

6.34. Știind că entalpia de vaporizare ΔH_{vap} a apei la 100°C este 40 546 $J \cdot mol^{-1}$ și că entalpia de topire a gheții ΔH_{top} la 0°C este 6 061 $J \cdot mol^{-1}$, calculați cantitatea de căldură necesară pentru a transforma 20 g de gheață de la — 10°C în vapori la 100°C. Căldura specifică a gheții este constantă și egală cu 2090 $J \cdot kg^{-1} \cdot grad^{-1}$ iar a apei constantă și egală cu 4 180 $J \cdot kg^{-1} \cdot grad^{-1}$.

6.35. Într-un calorimetru cu o capacitate calorică $C = 564{,}3$ $J \cdot K^{-1}$, care conține 2 kg de apă se arde o masă $m' = 2{,}4$ g ciclohexan. Prin ardere temperatura sistemului crește cu $\Delta t = 12{,}5°$. Să se calculeze căldura de ardere a ciclohexanului.

Rezolvare:

$$C\Delta t + m_{H_2O}c_{H_2O} \quad \Delta t = n\Delta H$$

$$\Delta H = \frac{C\Delta t + m_{H_2O}c_{H_2O}\Delta t}{n} = 3904 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

6.36. Într-un calorimetru se află un amestec de apă și gheață cu masa de 144 g. Se introduc 1,8 moli de sare pînă cînd temperatura sistemului crește cu 1 grad. Să se determine masa de gheață existentă inițial în sistem.

Indicație. Sarea nu suferă hidroliză. Se dau parametrii:

$$\lambda_{gheață} = 2093 \ \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}; \quad \Delta H \ diz. = 300 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Rezolvare:

$$n\Delta H \ diz. = m_g\lambda + m \cdot c_{H_2O}\Delta t;$$

$$m_g = \frac{n\Delta H \ diz. - m c_{H_2O} \cdot \Delta t}{\lambda}; \qquad m_g = 5 \text{ g}.$$

6.37. Se realizează un amestec de două gaze, unul monoatomic, celălalt biatomic, avînd raportul maselor $\frac{m_2}{m_1} = K$ și al maselor molare $\frac{M_2}{M_1} = q$. Acest amestec este încălzit izobar la presiunea p de la volum V_1 pînă la o temperatură finală $T_2 = KT_1$. Să se calculeze variația de entalpie a sistemului. Aplicație numerică: $p = 10^5 \ \text{Nm}^{-2}$; $K = \frac{1}{2}$, $q = \frac{1}{3}$. $V_1 = 1{,}2$ l.

Rezolvare: $\Delta H = Q_p$

$$Q_p = \left(\frac{m_1}{M_1}C_{p_1} + \frac{m_2}{M_2}C_{p_1}\right)(T_2 - T_1);$$

$$p_1V_1 = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)RT_1$$

$$\Delta H = Q_p = pV_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)\left[1 + \frac{\left(2C_{p_1} - 1\right)\frac{M_2}{M_1} + \left(2C_{p_2} - 1\right)\frac{m_2}{m_1}}{\frac{M_2}{M_1} + \frac{m_2}{m_1}}\right];$$

$$\Delta H = p \cdot V_1(K - 1)\left[1 + \frac{(3R - 1)\,q + (5R - 1)\,K}{q + k}\right]; \ \Delta H = -2142 \text{ J}.$$

6.38. 50 de moli de gaz perfect ocupă un volum $V = 50$ l la presiunea $p = 24{,}93 \cdot 10^5 \ \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$. Variația de entropie a gazului în procesul de dilatare izotermă este $\Delta S = 67 \cdot 10^3 \ \text{J} \cdot \text{grad}^{-1}$. Știind că procesul a avut loc ca urmare a absorbției unei cantități de căldură rezultate în urma arderii a n moli de C_4H_{10}, să se determine numărul de moli de C_4H_{10} care au fost supuși combustiei $\Delta H^c_{C_4H_{10}} \approx 3 \cdot 10^6 \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rezolvare: $pV = nRT$

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{24{,}93 \cdot 10^5 \ \frac{N}{m^2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot m^3}{50 \ \text{mol} \cdot 8{,}31 \ \text{J/mol} \cdot \text{K}} = 300 \text{ K}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}; \quad Q = \Delta S \cdot T = 300 \cdot 6 \cdot 10^3 = 18 \cdot 10^5 \ \text{J}$$

$$n = \frac{Q}{\Delta H^c_{C_4H_{10}}} = \frac{18 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^6} = 0{,}6 \text{ mol}.$$

6.39. Căldura de vaporizare a apei la 100°C și presiunea de 1 atm este 40,84 $kJ \cdot mol^{-1}$. Calculați variația energiei interne la vaporizarea unui mol de apă la 100°C și 1 atm considerînd volumul lichidului constant, iar vaporii se comportă ca un gaz perfect. (Se consideră că nu există presiune de vapori deasupra lichidului.)

6.40. Pentru o reacție $A \longrightarrow B$ s-a găsit $\Delta H < 0$ și $\Delta S < 0$. Care va fi cu aproximație temperatura pînă la care reacția va avea loc? Ce se întîmplă dacă se depășește această temperatură? *

Rezolvare: condiția pentru ca reacția să aibă loc este $\Delta G < 0$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Deci $\Delta H - T\Delta S < 0$; $T\Delta S > \Delta H$. Împărțim cu ΔS, dar schimbăm și semnul ($\Delta H < 0$), $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Peste această valoare va avea loc reacția în sens invers.

6.41. Pentru reacția $C \longrightarrow D$ s-a găsit $\Delta H > 0$ și $\Delta S > 0$. Care va fi, cu aproximație, temperatura minimă pentru ca reacția să aibă loc?*

Aplicație: $2\ CH_{4(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}$ (vezi Anexa 3).

6.42. La obținerea gazului de sinteză din CH_4 și $H_2O_{(g)}$ reacția are loc la temperatură ridicată. Să se calculeze (cu aproximație) temperatura de la care va avea loc reacția * (vezi Anexa 3).

6.43. Să se determine efectul termic la volum constant ce însoțește arderea unui mol de benzen lichid la temperatura de 25°C (vezi anexa 3).

6.44. Una din cele mai importante utilizări ale metanului este descompunerea sa termică la temperatura de 1500°C după reacția:



$$2\ CH_{4(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}.$$

Folosind tabelul de mai jos, calculați ΔG a acestei reacții pentru temperatura de 1500°C, făcînd aprecieri asupra sensului de desfășurare a reacției.

Substanța	$\frac{G_T - H_0}{T}$ cal·mol⁻¹·grad⁻¹	H_0 kcal·mol⁻¹
$CH_{4(g)}$	− 44,5	− 17,9
$C_2H_{2(g)}$	− 48	54,9
$H_{2(g)}$	− 31,2	0

6.45. La temperatura de 50°C, are loc reacția $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2\ AB$ (substanțele A_2 B_2 AB gaze). Constanta de echilibru K_c a acestei reacții este în aceste condiții $2 \cdot 10^{-2}$. În două recipiente cu volumele de 2 l și respectiv 4 l se introduc separat 1 mol A și respectiv 2 moli B. Se face legătura între cele două recipiente.

Să se determine compoziția în procente de volum a amestecului format după stabilirea echilibrului, știind că temperatura s-a menținut în tot acest timp la 50°C.

* În problemele 6.39—6.41, nu s-a ținut seama de corecțiile date de C_p, astfel că rezultatele sînt aproximative.

6.46. Considerăm reacția $PCl_5 \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$.

Să se calculeze raportul vitezelor reacției directe și separat, raportul vitezelor reacției inverse, cînd presiunea crește de două ori.

Indicație: Ordinul de reacție este egal cu molecularitatea.

6.47. Cunoscînd că pentru reacția $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, viteza reacției în sens direct $\vec{v} = k \dfrac{[N_2]\,[H_2]^{3/2}}{[NH_3]}$, să se stabilească expresia vitezei în sens invers $\overleftarrow{v}$.

6.48. În reacția $SO_2 + \dfrac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons SO_3$, la echilibru s-a găsit un amestec echimolecular format din cele trei gaze. Stabiliți formula după care se calculează K_c și raportul molar $SO_2 : O_2$ inițial.

6.49. Pentru reacția $4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ (toate substanțele în stare gazoasă), raportul molar inițial $HCl : O_2$ a fost 4:1,5. La echilibru, în vasul de reacție s-au găsit 1 mol $\cdot$ l^{-1} de HCl, 0,5 mol $\cdot$ l^{-1}, Cl_2, 0,5 mol $\cdot$ l^{-1} H_2O, precum și O_2. Să se determine constanta de echilibru K_c precum și unitățile ei de măsură.

6.50. În reacția de cracare a propanului: $C_3H_8 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$ (se consideră că nu au loc alte reacții paralele), la temperatura de 800 K, presiunea crește de la 1,4 atm la 2,1 atm.

Determinați K_p și K_x știind că se lucrează cu 1 mol de propan.

6.51. Pentru reacția de esterificare dintre etanol și acid acetic, $K_c = 4$. Cîți moli de alcool sînt necesari pentru ca un mol de acid să fie esterificat în procent de 80 %?

6.52. Prin dehidrogenarea etanului la temperatura de 1000 K și presiunea de 5 atm, s-a observat că, la echilibru, numărul de moli de reactant este egal cu numărul de moli de produși de reacție.

Să se determine gradul de disociere și valorile constantelor K_p și K_c.

6.53. Se consideră reacția $A + B \rightleftharpoons C$, la care $K_c = 1$ mol $\cdot$ l^{-1}. Concentrațiile inițiale $[A] = [B] = 1$ mol $\cdot$ l^{-1}. Să se calculeze de cîte ori crește concentrația lui C la echilibru, dacă concentrația inițială a lui B crește la 4 mol $\cdot$ l^{-1}.

6.54. Într-un recipient cu volumul de 10 l în care se află clor la presiunea de 2 atm și temperatura de 127°C se introduc 0,75 moli $COCl_2$. Calculați gradul de disociere al $COCl_2$ la această temperatură, cunoscîndu-se $K_p = 24$ atm^{-1} pentru reacția $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$.

6.55. Pentru reacția $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$ la temperatura de 3 800 K, randamentul de obținere al ozonului este maxim (a % O_2 transformat), la o presiune de 1,5 atm. Cunoscînd că densitatea amestecului gazos obținut în condițiile de mai sus este 0,1604 kg$\cdot$$m^{-3}$, să se determine procentul de O_2 transformat (a %) și valorile constantelor K_c și K_p.

6.56. La presiunea de 1,1 atm și 300 K, 1 l amestec gazos obținut prin descompunerea $COCl_2$ în CO și Cl_2 cîntărește 3,69 g. Să se determine valoarea constantei K_p pentru aceste condiții.

6.57. La ce presiune trebuie adus un amestec echimolecular de PCl_3 şi Cl_2, pentru ca 80% din PCl_3 să se transforme în PCl_5? ($K_p = 1,78$ atm pentru reacţia de descompunere a PCl_5).

6.58. Într-un recipient cu volumul de 2 l se găseşte $COCl_2$ care participă la reacţia de descompunere $COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ ($K_p = 0,041$ atm, $T = 400$ K). Să se calculeze numărul de moli de $COCl_2$ necesari pentru ca prin reacţia de descompunere în vas să se obţină o concentraţie de 0,2 mol · l^{-1} de CO, respectiv Cl_2.

6.59. La temperatura de 900 K şi presiunea de 1 atm constanta de echilibru a reacţiei de cracare a propanului este $K_p = 4,2$ atm.

Să se calculeze compoziţia în moli la aceeaşi temperatură şi presiune şi randamentul reacţiei pentru cazul cînd

a) propanul este pur;

b) propanul se află în amestec cu 40% procente de volum de azot. Generalizare.

Rezolvare:

a)	C_3H_8	$\rightleftharpoons$ CH_4	+ C_2H_4	Total
I(mol)	1	0	0	
C(mol)	x	0	0	
E(mol)	$1-x$	x	x	$1+x$

$$K_p = \frac{\frac{x}{1+x}\cdot p\cdot\frac{x}{1+x}\cdot p}{\frac{1-x}{1+x}\cdot p} = 4,2; \quad (p = 1 \text{ atm}); \quad x = 0,898.$$

Compoziţia la echilibru: 0,898 moli CH_4, 0,898 moli C_2H_4, 0,102 moli C_3H_8;

$$\eta = \frac{0,898}{1}\cdot 100 = 89,8\%.$$

b) Într-un mol amestec iniţial vom găsi 0,6 moli C_3H_8 şi 0,4 moli N_2(40%).

	C_3H_8	+ (N_2)	$\rightleftharpoons$ CH_4	+ C_2H_4	Total
I(mol)	0,6	(0,4)	0	0	
C(mol)	x'	0	0	0	
E(mol)	$0,6-x'$	(0,4)	x'	x'	$1+x'$

Observaţie: În amestecul final apare şi N_2. De remarcat că prezenţa N_2 nu produce o modificare a presiunii.

$$K_p' = \frac{\frac{x'}{1+x'}\cdot p\,\frac{x'}{1+x'}\cdot p}{\frac{0,6-x'}{1+x'}\,p} = 4,2; \quad x' = 0,552$$

(nu se introduce N_2 în expresia constantei).

Compoziţia la echilibru 0,552 moli CH_4; 0,552 moli C_2H_4; 0,048 moli C_3H_8; 0,4 moli N_2.

$\eta = \frac{0,552}{0,6} \cdot 100 = 92\%$. Randamentul crește. Generalizînd, în situația folosirii inertului pentru o reacție în care $\Delta n > 0$, echilibrul se deplasează spre dreapta, invers pentru reacțiile în care $\Delta n < 0$.

6.60. Pentru o anumită temperatură, 1 mol de acid acetic reacționează cu un mol de alcool, la echilibru în amestec găsindu-se 0,6 moli ester. Știind că alcoolul conține 26,66% oxigen și este un alcool secundar monohidroxilic saturat, se cere:

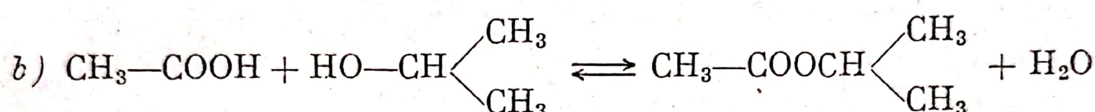
a) determinați formula alcoolului și esterului;

b) care va fi compoziția finală în moli, dacă după ce s-a stabilit echilibrul se introduce un mol de ester?

c) care va fi compoziția în moli la echilibru a amestecului rezultat, dacă în aceleași condiții în amestecul inițial avem 1 mol acid, 1 mol alcool și 1 mol ester?

Rezolvare:

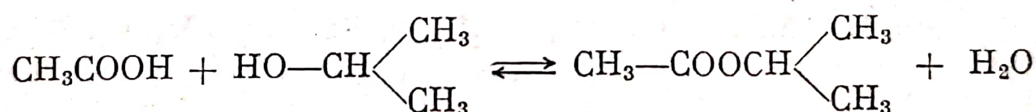
a) $C_nH_{2n+2}O$; $\frac{26,66(12n + 2n + 18)}{100} = 16$; $n = 3_{(C_3H_8O)}$



b) $CH_3{-}COOH + HO{-}CH(CH_3)_2 \rightleftharpoons CH_3{-}COOCH(CH_3)_2 + H_2O$

I(mol)	1	1	0	0
C(mol)	0,6	0,6	0	0
E(mol)	0,4	0,4	0,6	0,6

$\Delta n = 0$; nu mai contează în expresia constantei volumul vasului; $K_c = 2,25$; după introducerea unui mol de ester



$CH_3COOH + HO{-}CH(CH_3)_2 \rightleftharpoons CH_3{-}COOCH(CH_3)_2 + H_2O$

Inițial(mol)	0,4	0,4	0,6	0,6
Adăugat(mol)	0	0	1	0
Cons.(mol)	0	0	x	x
Format(mol)	x	x	0	0
Echilibru(mol)	$0,4+x$	$0,4+x$	$1,6-x$	$0,6-x$

$K_c = 2,25 = \frac{(1,6 - x)(0,6 - x)}{(0,4 + x)^2}$; $x = 0,14$; la echilibru 0,54 moli acid, 0,54 moli alcool; 1,46 moli ester, 0,46 moli apă.

c) $2,25 = \frac{(1 + x)x}{(1 - x)^2}$; $x = 0,456$ moli acid; 0,544 moli alcool, 1,456 moli ester, 0,456 moli apă.

***6.61.** La obținerea NH_3 după reacția $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, dintr-un amestec de N_2 și H_2 care se află în raport molar 1:3 la temperatura de 450°C și presiunea de 13 atm, rezultă 5% volume NH_3.

a) să se calculeze presiunea pentru ca în amestec să se găsească 10% volume NH_3;

b) calculați compoziția amestecului pentru temperatura de 450°C și presiunea de 500 atm, considerînd că nu se modifică K_p.

Rezolvare: 1 mol amestec conține 0,05 mol NH_3 : $p_{N_2} = \frac{1}{4}\ 0,95\ p$

$p_{H_2} = \frac{3}{4} \cdot 0,95\,p$; $p_{NH_3} = 0,05\,p$, de unde $K_p = 1,72 \cdot 10^{-4}$ atm^{-2} ($p = 13$ atm).

Metoda I	$3H_2$	+ N_2	$\rightleftarrows 2NH_3$	Total	100 final —— 5 NH_3
I(mol)	3	1	0		$4-2x$ —— $2x$
C(mol)	$3x$	x	0		
E(mol)	$3-3x$	$1-x$	$2x$	$4-2x$	$x = 0,095$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} \cdot p\right)^2}{\left(\frac{3(1-x)}{4-2x}p\right)^3\left(\frac{1-x}{4-2x}p\right)} = 1,72 \cdot 10^{-4}\ \text{atm}^{-2} \quad (p = 13\ \text{atm}).$$

a) 1 mol amestec 0,1 moli NH_3; $\frac{3}{4} \cdot 0,9$ mol H_2, $\frac{1}{4}\ 0,9$ mol N_2;

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,1\ p)^2}{\left(\frac{3}{4} \cdot 0,9\,p\right)^3 \cdot 0,9\ p}; \quad p = 28,29\ \text{atm}.$$

b) $p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} = 500$; $3p_{N_2} = p_{H_2}$; $p_{NH_3} = 500 - 4\,p_{N_2}$;

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{(500 - 4p_{N_2})^2}{(3p_{N_2})^3\,p_{N_2}}\ \text{atm}^{-2}; \quad p_{N_2} = 26,9; \quad p_{H_2} = 110,7;$$

$$p_{NH_3} = 352,4. \quad \%NH_3 = \frac{p_{NH_3}}{p} = 70,48.$$

Metoda a II-a 1 mol amestec final: x mol NH_3, $\frac{1}{4} \cdot (1-x)$ mol N_2, $\frac{3}{4}(1-x)$ mol H_2.

$$1,72 \cdot 10^{-4} = \frac{500^2 \cdot x^2}{\frac{1-x}{4} \cdot 500\left(\frac{3(1-x)}{4}\right)^3 500^3}; \quad x = 0,7048 \text{ deci } 70,48\%.$$

6.62. În reacția $H_2 + I_2 \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} 2HI$, pentru o concentrație inițială de 1,45 mol H_2 și 2,75 mol I_2, $v_1 = 0,638$ mol $\cdot$ l^{-1} $\cdot$ s^{-1}, iar pentru reacția de descompunere a HI, $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$.

Să se determine compoziția la echilibru.

6.63. Un volum de soluție de HCl de concentrație 20% cu $\rho = 1{,}1\ g \cdot cm^{-3}$ se diluează cu 5 volume de apă distilată. Să se facă raportul între concentrațiile ionilor de hidrogen din cele două soluții.

6.64. Să se calculeze concentrația ionilor de hidroniu ai unei soluții de HCl obținută prin diluarea a 200 ml soluție HCl, de concentrație 20% ($\rho = 1{,}1\ g \cdot cm^{-3}$) pînă la volumul de 2 l.

6.65. Să se calculeze cîți cm^3 de soluție de HCl de concentrație 20% ($\rho = 1{,}1\ g \cdot cm^{-3}$) sînt necesari pentru a prepara 2 l soluție cu $pH = 3$.

6.66. Să se calculeze ce volum de soluție de HCl 0,1 normal este necesar să se adauge la 200 ml soluție CH_3COOH de concentrație 0,1 normal pentru a obține o soluție cu $pH = 2$ ($K_{CH_3COOH} = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$).

6.67. 3,7 g acid monocarboxilic saturat se dizolvă în apă, formînd 250 cm^3 soluție ($\rho = 1{,}00\ g \cdot cm^{-3}$). O probă de 10 cm^3 soluție de acid se neutralizează cu 10 cm^3 soluție NaOH 0,2 *n*. Să se determine:

a) formula acidului;

b) gradul de disociere, dacă $K_a = 1{,}28 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$;

c) ce volum de apă ar trebui adăugat în soluția respectivă, ca procentul de ionizare să crească de 10 ori;

d) să se determine valoarea constantei de echilibru K_c, dacă la esterificarea unui litru din soluția inițială de acid cu 1 l soluție de alcool etilic de concentrație 92% ($\rho = 0{,}8\ g \cdot cm^{-3}$), la echilibru se mai găsesc 0,2 moli acid.

6.68. Se amestecă 200 ml soluție NaOH de concentrația 0,1 molar cu 400 ml soluție NaOH de concentrație 0,01 molar. Determinați concentrația ionilor H_3O^+, HO^-, *p*H-ul și *p*OH-ul soluției rezultate.

6.69. Peste 50 ml soluție NaOH de concentrație 0,1 molar se adaugă HCl 0,2 molar, pînă cînd concentrația soluției rezultate devine 0,05 molar HCl. Să se determine volumul de soluție de HCl adăugată.

6.70. 100 ml soluție de HCl de normalitate necunoscută se amestecă cu 50 ml soluție NaOH 0,2 normal, obținîndu-se un amestec cu $pH = 12$. Să se determine normalitatea soluției de HCl.

6.71. 200 ml sol de HCl cu concentrația 0,1 normal se amestecă cu un volum de soluție de NaOH 0,2 normal, obținîndu-se în final o soluție cu $pH = 4$. Determinați volumul soluției de bază consumat.

6.72. Se amestecă 100 ml soluție 0,1 *n* HCl cu 200 ml soluție 0,05 normal KOH. Să se determine *p*H-ul soluției rezultate.

6.73. Să se determine procentul de disociere pentru cele două trepte ale acidului oxalic într-o soluție 10^{-2} molar.

$$K_{a_1} = 3{,}8 \cdot 10^{-2}; \quad K_{a_2} = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Rezolvare:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-; \quad K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{\alpha_1^2 \cdot C}{1 - \alpha_1} = 3{,}8 \cdot 10^{-2}.$$

$$\alpha_1 = 0{,}82;\ \alpha_1\% = 82.$$

$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{-2}$; $K_{a_2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2O_4^-]} = \alpha_2^2 C = 5\cdot 10^{-7}$, unde C este $[HC_2O_4^-]$. Dar valoarea ei se deduce din

$$K_{a_1} = \frac{[HC_2O_4^-]^2}{[H_2C_2O_4]}$$

$$[HC_2O_4^-] = \sqrt{K_{a_1}\cdot[H_2C_2O_4]} = 1{,}95\cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_2 = 0{,}005; \quad \alpha_2\% = 0{,}5.$$

6.74. Să se calculeze procentul de ionizare al CH_3COOH într-o soluție 10^{-1} molar, dacă pH-ul soluției sării CH_3COONa de concentrație 10^{-1} molar este 8,87.

6.75. Să se determine gradul de disociere al NH_4OH de concentrație 10^{-2} normal, cunoscînd că sarea NH_4Cl are $pH = 5$ pentru o concentrație de 10^{-1} normal.

6.76. Să se determine concentrația molară a unei soluții de NH_4Cl, al cărei grad de hidroliză este $2{,}35\cdot 10^{-4}$. $K_{NH_4OH} = 1{,}8\cdot 10^{-5}$.

6.77. Se amestecă 1 l soluție HCN 0,1 molar cu 1 l soluție NaOH 0,1 molar. Să se calculeze pH-ul soluției după amestecare. $K_{HCN} = 4\cdot 10^{-10}$.

6.78. Se amestecă 1 l soluției HCN 0,1 molar cu 1 l soluție 0,3 molar NaOH. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate prin amestecare.

6.79. Se amestecă 1 l soluție HCN 0,3 molar cu 1 l soluție NaOH 0,1 molar. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate.

6.80. 0,1 mol HCl gazos se dizolvă total în 2 l de apă (volum final 2 l). Peste aceasta se adaugă 200 ml soluție NH_4OH de concentrație 1 normal. Să se determine pH-ul soluției, să se demonstreze formulele utilizate, cunoscînd $K_{NH_3} = 2\cdot 10^{-5}$.

6.81. Se amestecă 40 ml soluție de HCl de concentrație 0,02 molar cu 10 ml soluție de NaOH de concentrație 0,03 molar.

Determinați concentrația fiecărui ion și pH-ul soluției rezultate. Care va fi volumul unei soluții de $AgNO_3$ cu concentrația 10^{-10} m adăugată la soluția de mai sus la care va începe precipitarea? $P_{S_{AgCl}} = 1\cdot 10^{-10}$. Care este solubilitatea precipitatului format?

6.82. Într-o soluție de HCl 0,3 normal saturată cu H_2S, preparată pentru precipitarea ionilor (analitic), se introduce amestecul de săruri de analizat. Determinați concentrația ionilor de Zn^{+2} în $g\cdot l^{-1}$ necesară pentru a putea fi identificați. Se cunoaște $K_1 = 10^{-7}$ și $K_2 = 1{,}3\cdot 10^{-13}$ pentru H_2S și $P_{S_{ZnS}} = 2{,}5\cdot 10^{-22}$.

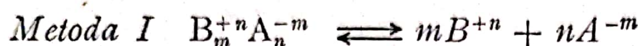
***6.83.** 0,1 moli AgBr și 0,5 moli de AgCl se introduc în apă obținîndu-se o soluție cu volumul de 1 litru. Să se calculeze ce cantități din cele două săruri vor fi dizolvate în apă, cunoscîndu-se $P_{S_{AgBr}} = 5\cdot 10^{-13}$, $P_{S_{AgCl}} = 1\cdot 10^{-10}$.

6.84. În băile de fixare a peliculelor de film există ioni de Ag^+, care se recuperează dintr-o soluție de concentrație 10^{-3} molar. Să se determine concentrația ionilor de Cl^-, necesară a fi introdusă pentru a avea loc recuperarea

lor prin precipitare. Care va trebui să fie concentrația ionilor de Cl^- pentru ca 99,9% din argint să fie precipitat? $P_{S_{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$ mol²·l⁻².

6.85. Să se determine formula de calcul a solubilității pentru un precipitat de forma $B_m^{+n}A_n^{-m}$.

Rezolvare

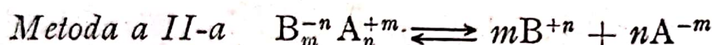


Metoda I $B_m^{+n}A_n^{-m} \rightleftharpoons mB^{+n} + nA^{-m}$

I(mol)	1	0	0
C(mol)	x	0	0
E(mol)	$1-x$	mx	nx

$$K = \frac{[B^{+n}]^m\,[A^{-m}]^n}{[B_m^{+n}A_n^{-m}]}; \quad P_S = [B^{+n}]^m\,[A^{-m}]^n,$$

solubilitatea este tocmai x, deci $P_S = (mS)^m\,(nS)^n$; $S = \sqrt[m+n]{\frac{P_S}{m^m \cdot n^n}}$.



Metoda a II-a $B_m^{-n}A_n^{+m} \rightleftharpoons mB^{+n} + nA^{-m}$

$$P_S = [B^{+n}]^m\,[A^{-m}]^n = [mS]^m \cdot [nS]^n; \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{P_S}{m^m \cdot n^n}}.$$

***6.86.** Să se compare acțiunea unui acid tare (ex. HCl) asupra precipitatelor de AgCl și Ag_2CO_3.

$P_{S_{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{S_{Ag_2CO_3}} = 8{,}2 \cdot 10^{-12}$. Pentru H_2CO_3; $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

Un acid tare nu poate influența Cl (bază f. slabă). Invers pentru ionii carbonați $CO_3^{-2} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$; $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$; $Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{-2}$ ($K = P_S$). Însumînd: $Ag_2CO_3 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_2 + 3H_2O$.

$K = \frac{[Ag^+]^2\,[CO_3^{-2}]}{[H_3O^+]^2} = \frac{P_S}{K_1 \cdot K_2} = 4{,}06 \cdot 10^5$. Întreaga cantitate de carbonat va fi dizolvată.

***6.87.** Considerînd o soluție în care există ioni de Fe^{+2} și Zn^{+2}, de concentrație 0,01 molar, prin care se trece un curent de H_2S pînă cînd soluția devine saturată în H_2S (concentrația soluției saturate de H_2S este 10^{-1} molar).

a) În ce domeniu de *p*H trebuie să ne situăm pentru ca nici una din sulfuri să nu precipite?

b) În ce domeniu de *p*H trebuie să ne situăm pentru a separa Zn^{+2}? $P_{S_{FeS}} = 4 \cdot 10^{-10}$; $P_{S_{ZnS}} = 2{,}5 \cdot 10^{-22}$; Pentru H_2S; $K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Rezolvare:

a) $[S^{-2}] = 4\cdot10^{-8}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $[S^{-2}] = \frac{K_1 \cdot K_2[H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{1{,}3\cdot10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$. Pentru a nu precipita: $\frac{1{,}3\cdot10^{-21}\cdot10^{-2}}{[H_3O^+]^2} \leqslant 4\cdot10^{-10}$; $[H_3O^+] \geqslant 1{,}8\cdot10^{-7}$; $pH \leqslant 6{,}74$.

Asemănător pentru Zn^{+2}. $[H_3O^+] \geqslant 2{,}2\cdot10^{-2}\cdot pH \leqslant 1{,}64$.
Dacă pH-ul soluției este mai mic decît 1,64 nu are loc precipitarea.

b) Pentru a separa cei doi ioni $1{,}64 \leqslant pH \leqslant 6{,}74$. Precipită Zn^{+2}. $\cdot\, Zn^{+2} + H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons ZnS + 2H_3O^+$. Apar ionii H_3O^+ ceea ce va face ca pH-ul să scadă sub valoarea de 1,64. Se folosește soluția tampon pentru ca să nu se lucreze în imediata vecinătate a valorii pH-ului de 1,64.

6.88. Să se justifice metoda Mohr de dozare a halogenurilor (ex. Cl^-) cu azotat de argint în prezența ionilor cromat (CrO_4^{-2}) de culoare galbenă.

Rezolvare:

Apare precipitatul alb de AgCl, sfîrșitul titrării coincide cu apariția colorației roșii de Ag_2CrO_4.

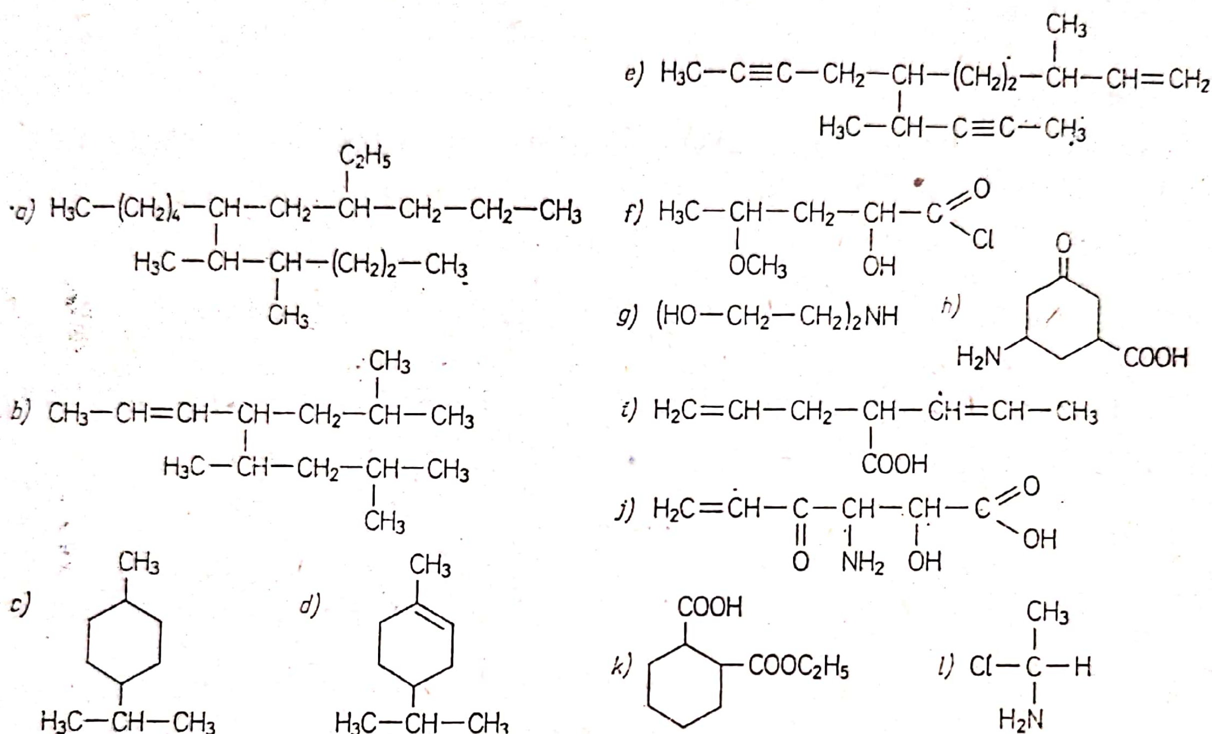
$$P_{SAgCl} = 1\cdot10^{-10};\quad P_{SAg_2CrO_4} = 2\cdot10^{-12};\quad [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] = 2\cdot10^{-12};$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10};\quad \frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{-2}]} = \frac{1}{2}\cdot10^{-8};\quad [Cl^-] = 0{,}7\cdot10^{-4}\sqrt{[CrO_4^{-2}]}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

$[Cl^-]$ arată că au o valoare foarte mică. În momentul apariției precipitatului roșu de Ag_2CrO_4 ionii Cl^- practic au dispărut din soluție.

7. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI

7.1. Să se stabilească nomenclatura corectă pentru următorii compuși chimici:



7.2. Să se scrie formulele următorilor compuși:

a) sec-Butil-neopentil-acetilena;
b) 4-Fenoxi, 1,3-hexadien-5-ina;
c) 2-Amino-4 -ciano-1-butena;
d) 1,4-Diclor-1,3 -butadiena (*Z—E*);
e) 4-formil ciclohexena;
f) 3-Di-(1′, 3″ ciclohexen-il) propena;
g) 4-Hidroxi-4′-N-metilamina-difenil;
h) *p*, *p*′ diclor , difenil-tricloretan;
i) N-Izopropil-etilenamina.

7.3. Scrieți formulele următorilor compuși și atribuiți-le denumirea corectă IUPAC:

a) 5-Neopentil-2-metil-pentan;
b) 2,2 Ditertpentil-pentan;
c) 3,5-Hexadien-1-ina;
d) Vinil, benzil eter;
e) Aldehida 2-carboxihexahidrobenzoică;
f) Trimetilcarbinol;
g) o-Dimetil-*p*-aminofenol.

7.4. Prin combustia unei hidrocarburi X se obţin 4,4 g CO_2 şi 2,7 g apă. Să se determine:

a) formula brută şi formula moleculară a hidrocarburii;

b) starea de hibridizare a atomilor de carbon şi formula structurală.

7.5. Determinaţi formula procentuală şi structurală a hidrocarburii X, ce prezintă numai atomi de carbon terţiari în moleculă, iar prin hidrogenare poate forma doi izomeri de conformaţie V_1 şi V_2.

a) Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice prin care hidrocarbura X ($\rho = 0,8$ kg/dm^3) se obţine din altă hidrocarbură Y, ce conţine tot numai atomi de carbon terţiari.

b) Specificaţi starea de hibridizare precum şi numărul de oxidare (N.O.) al atomilor de carbon din hidrocarburile X, Y, V_1.

7.6. Într-o hidrocarbură raportul între numărul atomilor H:C, este 2,4 şi densitatea vaporilor de hidrocarbură în raport cu aerul, $d = 2,49$. Să se aranjeze toţi izomerii hidrocarburii în ordinea creşterii punctelor de fierbere.

Să se specifice ce izomer prin clorurare radicalică formează un singur derivat monoclorurat.

7.7. Se barbotează 3,36 cm^3 (c.n.) dintr-o alchenă în soluţie de brom. Dacă s-au format 32,4 mg produs de adiţie, să se afle:

a) formula moleculară a alchenei;

b) formula structurală şi tipul atomilor de carbon, dacă compusul format este doar un recemic. Scrieţi şi denumiţi cei doi izomeri;

c) explicaţi cu ajutorul efectelor electronice adiţia HCl la această hidrocarbură.

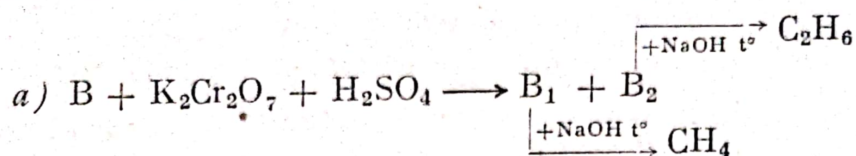
7.8. Într-un amestec gazos format dintr-o alchenă şi o alchină cu acelaşi număr de atomi de carbon, raportul presiunilor parţiale $\frac{p_2}{p_1} = 1,5$. Dacă amestecul are densitatea în raport cu hidrogenul $d_{H_2} = 20,4$, determinaţi formulele structurale ale hidrocarburilor. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice prin care se identifică alchina din amestec.

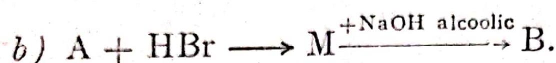
7.9. Reacţionează catalitic patru volume amestec de hidrocarbură şi hidrogen rezultînd două volume amestec de gaze, ce nu decolorează soluţia de brom. Cunoscînd că hidrocarbura nu dă reacţia Tollens, dar un izomer al său manifestă această proprieate, iar pentru arderea amestecului final sînt necesare 42,5 volume aer (20% O_2) determinaţi hidrocarbura şi izomerii săi.

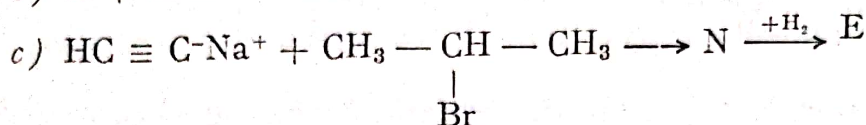
7.10. Alchena A adiţionînd brom formează un compus B ce conţine cu 10,582% mai puţin hidrogen decît alchena A. Dacă compusului B îi corespund structuri mezoforme, determinaţi hidrocarbura şi izomerii săi. Atribuiţi valorile $pK_a = 17$ şi $pK_a = 19$, compuşilor M_1 şi M_2 ce se formează prin adiţia catalitică a apei la izomerii hidrocarburii.

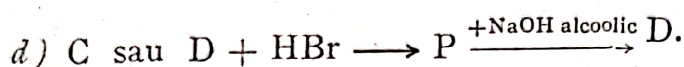
7.11. Reacţionînd cu apă de brom cantitativ, 0,3 moli de hidrocarbură formează 120,6 g produs de reacţie. Aceeaşi cantitate de hidrocarbură arde cu 285,6 l aer (20% O_2). Să se determine hidrocarbura şi izomerii spaţiali stabili ai hidrocarburii.

7.12. Determinați formula structurală a 5 hidrocarburi izomere A...E pentru care s-au efectuat transformările cuprinse în schema:









7.13. Analiza elementară a unei hidrocarburi arată o compoziție de 92,3% carbon și 7,7% hidrogen. Masa moleculară se stabilește cunoscînd: punctul de topire $T = 278{,}5$ K, entalpia latentă de topire $\Delta H_t = 9831{,}36$ J/mol și constanta crioscopică $E_t = 5{,}12°$. Scrieți ecuația reacției dintre hidrocarbură și clorură de propil explicînd mecanismul de reacție.

Indicație: $E_t = \dfrac{RT_t^2 M}{1000 \cdot \Delta H_t}$ și se calculează M

7.14. Un omolog disubstituit al benzenului conține 10,8108% hidrogen și patru atomi de C primari, iar la bromurarea catalitică formează un singur derivat monobromurat.

Determinați produșii obținuți la oxidarea acestei hidrocarburi.

Indicație: Grupele voluminoase împiedică orientarea în *orto*.

7.15. O hidrocarbură aromatică mononucleară prin clorurare catalitică formează un singur derivat monoclorurat.

Prin analiza elementară cantitativă a unei probe de 1,545 g produs clorurat s-au obținut 1,435 g precipitat alb. Determinați hidrocarbura.

7.16. Se hidrogenează electrochimic 4,2 kg nitroderivat Y, consumîndu-se 400 F la un randament de curent de $\eta = 0{,}75$. Știind că formula nitroderivatului are cifra de deficit de hidrogen (cifra de nesaturare) egală cu $4+x$, și că la clorurarea catalitică a lui Y se formează un singur derivat monoclorurat, să se determine compusul Y.

Explicați cu ajutorul efectelor electronice care dintre cele două procese, nitrarea sau alchilarea hidrocarburilor aromatice, va conduce la un procent mai mare de derivat disubstituit.

7.17. *a)* Să se determine formula structurală a hidrocarburii aromatice, care oxidată cu permanganat de potasiu la cald, formează un singur compus organic cu formula $C_8H_4O_3$.

b) Ce compuși rezultă prin nitrarea hidrocarburii?

c) În ce raport molar se vor găsi produșii obținuți la ozonoliza hidrocarburii?

7.18. Un compus organic lichid X are densitatea vaporilor în raport cu azotul egală cu 3,79. O probă de 2,12 g din acest compus se supune combustiei rezultînd 1,8 g apă și 7,04 g CO_2. Prin oxidare la cald a compusului X cu

amestec de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 se obține compusul Y solubil în $NaHCO_3$. O probă de 1,66 g compus Y se titrează cu 200 ml soluție 0,1 *n* NaOH.

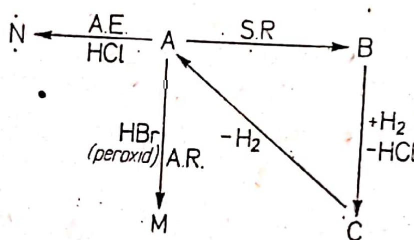
Prin încălzirea compusului Y se formează compusul Z, care condensat cu fenolul în prezența H_2SO_4 duce la sinteza indicatorului T.

Determinați substarțele notate cu litere. Arătați structura și culoarea indicatorului T în mediul acid și bazic.

7.19. Un derivat monohalogenat ce prezintă izomerie geometrică, prin hidroliza bazică urmată de oxidare blîndă formează acidul butanoic. Determinați derivatul halogenat și explicați reactivitatea acestuia cu ajutorul efectelor electronice.

7.20. Amestecul a doi derivați iodurați formează în reacția Würtz un amestec de gaze ce conține în volume 40% butan, 40% etan, 20% propan. Determinați compoziția masică a amestecului și explicați reactivitatea acestor derivați.

7.21. Se dă schema:



Să se determine:

a) substanțele notate cu litere, dacă B este izomerul cel mai reactiv al derivatului halogenat monoclorurat ce conține 47,05% C;

b) toți izomerii substanței B;

c) ordonarea izomerilor aciclici ai substanței B în ordinea creșterii reactivității;

d) mecanismul reacției de obținere a compusului N.

7.22. Ce produși se obțin prin adiția HCl la compușii:

a) stiren;

b) clorură de alil;

c) propenă;

d) 1-clorpropenă;

e) propină (2 etape).

7.23. Ce produși se obțin în reacția de eliminare, din derivații halogenați de mai jos:

a) 1-clorbutan;

b) 2-clorbutan;

c) clorură de terțbutil;

d) 2-clorpropenă.

7.24. Prin analiză polarimetrică se determină că derivatul monohalogenat ce conține 38,378% clor are [α] pozitiv. Prin tratare cu soluție bazică, compusul obținut are pentru [α] o valoare negativă. Dacă pentru formula moleculară a derivatului halogenat cifra de nesaturare este zero, să se determine formula structurală a derivatului halogenat și să se explice valorile rotației specifice.

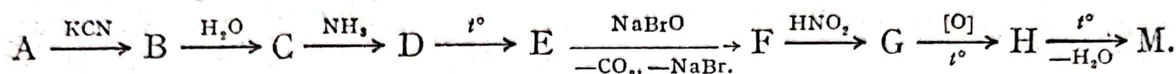
*Scrieți corect mecanismul reacției de hidroliză ținînd cont de inversia configurației.

7.25. La clorurarea catalitică a toluenului se neutralizează acidul clorhidric cu 420 kg soluţie de NaOH 40 %. Ştiind că cei 3 derivaţi monohalogenaţi obţinuţi se găsesc în proporţie de masă 8:5:1, determinaţi cantitatea de toluen clorurată. Explicaţi pe baza efectelor electronice ce derivat s-a obţinut în cantitatea cea mai mare.

7.26. Un derivat monobromurat A are formula moleculară $C_xH_{x+1}Br$. O probă de 1,85 g compus A dă la analiza elementară a halogenului 1,88 g precipitat.

a) Indicaţi formula structurală a compusului A şi a izomerilor săi.

b) Stabiliţi formulele structurale ale substanţelor notate cu litere din schema de mai jos, dacă substanţa M are formula moleculară $C_xH_{x-1}O_3$.



7.27. O probă de 3,7 g monoalcool se supune arderii. Amestecul de gaze este trecut printr-un vas cu soluţie de H_2SO_4 şi se constată o creştere a masei vasului cu 4,5 g. Restul de gaze se trece prin soluţie de potasă caustică şi masa acesteia creşte cu 8,8 g.

a) Stabiliţi formula structurală pentru acest alcool, dacă o probă de alcool dă la analiza polarimetrică un unghi de rotaţie de $+\alpha°$.

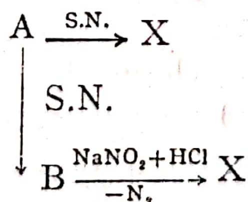
b) Scrieţi toţi izomerii alcoolului, specificînd compusul cu punctul de fierbere cel mai scăzut.

7.28. Formula moleculară a unui monoalcool arată că raportul numărului atomilor este: $\frac{H}{C} = 2{,}5$ şi $\frac{C}{O} = 4$. Să se stabilească formula structurală pentru alcoolul ce dă foarte uşor reacţie cu HCl + $ZnCl_2$. (reactiv L u c a s). Explicaţi ordinea alchenelor, pentru care viteza de hidratare în prezenţa acizilor creşte, considerînd că doi alcooli se prepară prin această metodă.

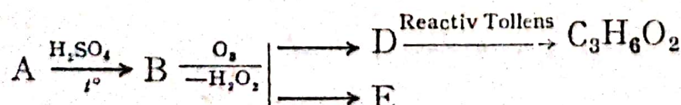
7.29. Dacă reacţionează cu sodiu metalic 2,875 cm³ alcool monohidroxilic saturat ($\rho = 0{,}8$ kg/dm³) se degajă 0,56 l gaz (c.n.). Determinaţi formula structurală a alcoolului şi explicaţi valoarea $pK_a = 17$ pentru acest compus, comparativ cu acidul cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Arătaţi căile de transformare a compusului în omologul superior.

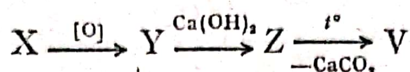
7.30. Un derivat monohidroxilic al unei hidrocarburi aromatice mononucleare X conţine 14,81 % oxigen şi nu se dizolvă în soluţie de NaOH. Determinaţi substanţele notate cu litere din schema:



7.31. Determinaţi formula structurală a compusului A ce reacţionează cu sodiu metalic, dar nu se oxidează cu soluţie acidă de dicromat de potasiu, ştiind că D şi E sînt izomeri de poziţie.

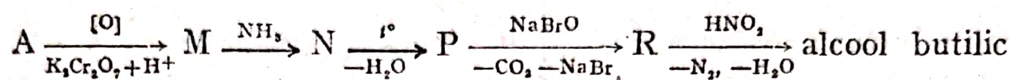


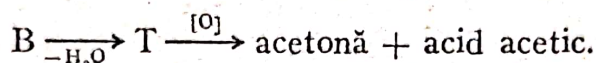
7.32. Analiza elementară dă pentru compusul X următoarea compoziție procentuală: 27,118% oxigen, 61,016% carbon și 11,864% hidrogen. Analiza funcțională stabilește că pentru a se obține 2,24 l (c.n.) hidrogen reacționează 0,1 moli compus X cu sodiu metalic. Determinați formula structurală a compusului X, dacă compusul V este ciclopentanona.



Arătați ce izomer al compusului X poate forma alcoolați cu $Cu(OH)_2$.

7.33. În fuzelul obținut la fermentația alcoolică se găsesc 2 compuși izomeri A, B, ce reacționează cu sodiu metalic. Identificați cei doi compuși pe baza proprietăților.





7.34. Să se determine formula structurală a doi monoalcooli X și Y știind că:

a) cifra de nesaturare N.E. = 0;

b) la deshidratarea lor se obțin în condiții standard alchene gazoase;

c) prin dehidrogenare se obțin compuși din aceeași clasă ce dau reacția bisulfitului ($NaHSO_3$), dar nu reacționează cu reactivul Fehling;

d) numai compusul Y prezintă activitate optică.

7.35. Se dizolvă 0,5 g substanță X în 100 g benzen și soluția obținută are punctul de fierbere 353,1383 K, comparativ cu 353 K (T_f a benzenului pur). $\Delta T_f = E_f \cdot \frac{m}{M}$.

Dacă creșterea molală a punctului de fierbere a benzenului $E_f = 2{,}6°$ și substanța X dă o colorație roșie-violet cu soluția de $FeCl_3$ stabiliți formula de structură a compusului X.

Explicați valoarea $pK_a = 10$ pentru această substanță.

7.36. Pe baza efectelor electronice explicați:

a) de ce fenolul în reacția de bromurare în solvenți nepolari (CS_2) formează numai monobromfenoli, iar la bromurarea în soluție apoasă se formează cu viteză de reacție mare tribromfenolul?

b) reacțiile de eterificare și esterificare se realizează indirect folosind fenoxizi;

c) cuplarea fenolilor cu săruri de diazoniu se face la *p*H bazic;

d) separarea unui amestec de fenol și acid benzoic.

7.37. Ordonați următorii compuși fenolici în ordinea creșterii caracterului acid:

o-crezol, *m*-aminofenol, *p*-aminofenol, *p*-nitrofenol, *m*-nitrofenol, 2,4,6 trinitrofenol.

Care va fi ordinea creșterii reactivității pentru reacțiile în nucleu ale acestor compuși?

Indicație: În poziția *meta*, efectul *E* nu se manifestă.

7.38. În două baloane cotate de 250 cm^3 se introduc respectiv 2,9 g fenolat de natriu și 6,275 g picrat de natriu. Determinați *p*H-ul celor două soluții. $Ka_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$; $Ka_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$.

7.39. Arătați cum se poate sintetiza eterul ce conține 15,686 % oxigen din alcoolul terț-butilic și alt alcool monohidroxilic saturat cunoscînd că alcoolii terțiari suferă deshidratarea la alchene în prezența acizilor. Denumiți corect acest compus.

7.40. Determinați formula structurală și izomerii compusului cu formula moleculară $C_6H_6O_2$, pentru care analiza funcțională a stabilit:

a) este un reducător energic, reducînd soluția Tollens;
b) cu hidroxidul de Pb formează o sare insolubilă.

Indicație: Reacția *b*) este analoagă cu formarea gliceratului de Cu.

***7.41.** O substanță organică X optic-activă cu formula $C_5H_{10}O_3$ reacționează ușor cu HCl rezultînd o substanță cu formula $C_5H_9ClO_2$.

Substanța X se dizolvă în carbonat acid de Na, dar nu reacționează cu soluție acidă de dicromat de potasiu.

a) Identificați substanța X.

b) Explicați dacă compusul X′ obținut prin deshidratarea substanței X prezintă izomerie $Z - E$.

c) Determinați izomerul V ce prezintă mezoizomeri. Scrieți ecuația reacției prin care izomerul V se transformă în substanța W ce are un atom de carbon asimetric în plus. Cîți enantiomeri prezintă substanța W?

d) Aranjați compușii X, X′, V în ordinea creșterii acidității.

7.42. Dacă se tratează cu acid azotos 4,075 g clorhidrat de amină alifatică saturată X se degajă 1,12 l (c.n.) gaz. Să se stabilească:

a) formula structurală a aminei X;

b) comparați bazicitatea acestei amine cu bazicitatea amoniacului, aminei secundare și aminei terțiare, ce conțin același radical;

c) căile de obținere a omologului superior și inferior, pornind de la alcoolul cu același număr de atomi de carbon ca și amina.

7.43. Prin tratarea soluției unei săruri cuaternare de amoniu cu oxid umed de argint (AgOH) se formează o soluție cu *p*H puternic bazic și 2,35 g precipitat galben, insolubil în soluție de amoniac. Dacă la reacție au participat 2,01 g sare cuaternară de amoniu, să se stabilească;

a) formula structurală a sării cuaternare de amoniu;

b) reacția de descompunere la 373 K, dacă unul din cei doi produși este monoalcoolul ce conține 50 % oxigen.

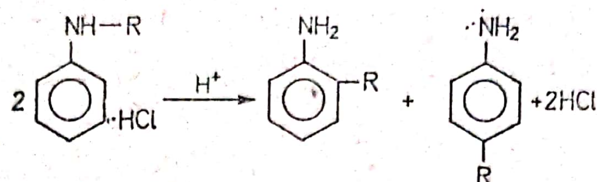
***7.44.** Prin reacția Zerevitinov sînt puși în evidență atomii de hidrogen activ din moleculele de alcooli sau amine. O amină X are formula $C_4H_{12}N_2$; prin tratarea a 1,1 g din compusul X cu iodură de metilmagneziu se formează 0,56 l metan. Să se determine formula structurală a aminei X, dacă prin cristalizare se separă două fracțiuni, una din ele fiind compusă din doi stereoizomeri optic activi și cealaltă conține un mezoizomer.

7.45. La tratarea a 5,74 g clorhidrat al unei amine X cu acid azotos se degajă 0,896 l gaz (c.n.).

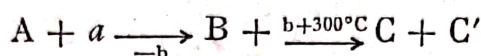
Să se determine amina, știind că unul din izomerii săi Y prin diazotare și cuplare formează compusul *orto*, *meta*-prim dimetil, *para*-prim amino-

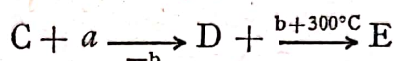
azobenzen. Stabiliţi ce produşi se obţin la bromurarea clorhidratului izomerului aromatic *Z* cu caracterul cel mai bazic.

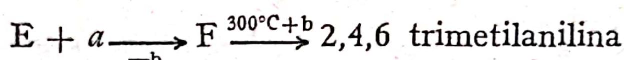
7.46. Aminele aromatice alchilate se obţin industrial printr-o reacţie de transpoziţie, încălzind la 300°C clorhidratul unei amine alchilate la azot:



Determinaţi compuşii notaţi cu litere din schema de mai jos, dacă $a = CH_3Cl$ şi $b = HCl$.







7.47. Aranjaţi următorii compuşi în ordinea creşterii caracterului bazic:

anilina, *p*-nitroanilina, *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina. Arătaţi cum se poate obţine compusul cu caracterul cel mai bazic, avînd ca materie primă organică benzen.

7.48. O substanţă A tratată cu CH_3MgI formează un compus B, ce prin hidroliză conduce la substanţa C. Prin deshidratarea substanţei C rezultă compusul D, care supus oxidării formează un amestec echimolar de acetonă şi acid E. Dacă 6 g acid E reacţionează cu 4 g NaOH să se determine substanţele notate cu litere ştiind că substanţa A este un bun dizolvant al hidrocarburilor aromatice.

***7.49.** O substanţă organică A are un conţinut de 8,571% hidrogen, restul fiind carbon şi oxigen. Dacă se tratează substanţa iniţială cu apă de brom se obţine un compus B, ce are densitatea relativă a vaporilor săi faţă de aer $d = 7{,}9585$. Prin reducere cu hidrogen substanţa iniţială formează compusul D ce conţine 13,513% hidrogen.

Determinaţi formula structurală a compusului A.

Fiind considerat un produs de chimizare al metanului, indicaţi metoda de sinteză a compusului A, folosind cîte o reacţie *AE* şi *AN*.

7.50. Se hidrolizează ozonida unei alchene A şi rezultă două substanţe monocarbonilice saturate izomere B şi D ce conţin 27,586% oxigen. Determinaţi:

a) substanţele notate cu litere;
b) reactivitatea celor doi compuşi B şi D în reacţii de adiţie nucleofilă;
c) căile de transformare B ⟶ D şi D ⟶ B.

7.51. O cantitate de 6 moli de alcool A este supusă unei arderi incomplete şi rezultă un amestec de oxid şi dioxid de carbon. Dacă se adaugă amestecului de oxizi 7,5 moli aer se realizează conversia integrală a oxidului de carbon în dioxid, rezultînd un nou amestec ce conţine 12 moli de gaz. Prin oxidarea catalitică a alcoolului A se obţine un compus carbonilic B. Determinaţi substanţele notate cu litere specificînd un compus carbonilic mai

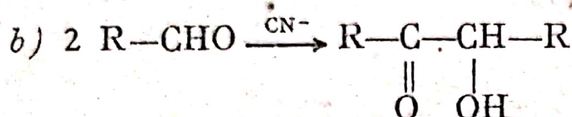
reactiv decît B, folosit la prepararea D.D.T. (Oxigenul se consumă integral la ardere.)

7.52. În cuptorul cu arc electric s-au introdus 2000 m^3 metan pur măsurat în condiţii normale şi gazele ce părăsesc cuptorul conţin în procente volumice: 13% C_2H_2, 27% CH_4 netransformat şi 60% hidrogen.

Determinaţi cantitatea de butanol ce se obţine din acetilena obţinută. Scrieţi mecanismul reacţiei de condensare.

7.53. Compusul carbonilic R—CHO reacţionează cu o soluţie concentrată de hidrogenosulfit de sodiu şi se formează un compus cristalizat, a cărui masă molară este cu 98,1132% mai mare ca masa compusului iniţial. Determinaţi formula structurală a substanţei R—CHO dacă participă la reacţiile:





Indicaţie: Aceste reacţii sînt specifice doar aldehidelor aromatice şi aldehidei formice.

7.54. Aşezaţi următorii compuşi în ordinea creşterii reactivităţii în reacţiile de adiţie nucleofilă: acetonă, cloral, aldehidă formică, aldehidă benzoică, benzofenonă.

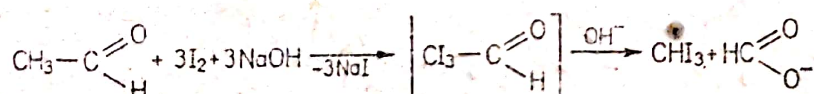
Arătaţi care din aceşti compuşi poate participa la reacţii de polimerizare.

7.55. Se consideră următorii compuşi carbonilici: aldehidă benzoică, aldehidă propionică, acetonă.

a) Scrieţi toţi produşii de tip aldolic ce pot fi obţinuţi din aceşti trei compuşi.

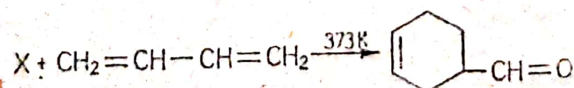
b) Scrieţi cinci produşi crotonici ce se pot obţine.

7.56. O metodă analitică pentru recunoaşterea grupelor CH_3CO — şi CH_3CHO într-o moleculă organică este reacţia iodoformului, compus galben cristalin cu miros specific.



Arătaţi cum se poate obţine iodoformul din acetonă. Explicaţi pe baza efectelor electronice reactivitatea celor două cetone precum şi tendinţa pronunţată de rupere a legăturii C—C.

7.57. O substanţă organică X are formula moleculară C_3H_4O. Prin hidrogenare energică formează compusul Y (C_3H_8O) ce reacţionează cu sodiu metalic, iar prin oxidare cu Ag_2O rezultă compusul Z ($C_3H_4O_2$). Dacă substanţa X participă la reacţia:



determinaţi formulele structurale ale substanţelor notate cu litere şi explicaţi mecanismul reacţiei compusului X cu HCl.

7.58. Soluția apoasă a unei substanțe A cu masa moleculară 102 este optic activă. Substanța A este solubilă în soluție apoasă de $NaHCO_3$. Determinați formula structurală a compusului A, dacă pentru arderea a 0,5 moli compus sînt necesari 364 l aer (20% O_2). (Substanța A conține 2 atomi de oxigen.)

***7.59.** Compusul A reacționînd cu reactivul Tollens dă compusul B ($C_9H_{10}O_2$), iar la oxidare energică dă substanța D ($C_9H_6O_6$) solubilă în soluție de carbonat acid de sodiu. Clorurarea catalitică a lui D conduce la un singur derivat clorurat $C_9H_5O_6Cl$. Determinați formula structurală a compusului A știind că nu reacționează cu reactivul Fehling.

7.60. Un acid monocarboxilic saturat conține 6,66% hidrogen. Comparați aciditatea acestuia cu a omologului superior și inferior. Aranjați în ordinea creșterii reactivității, derivații funcționali studiați ai acestui acid.

7.61. Scrieți cîte doi izomeri din fiecare tip studiat pentru acidul monocarboxilic nesaturat ce conține 8% hidrogen.

7.62. Pentru un acid dicarboxilic ce conține 49,23% oxigen se determină nesaturarea echivalentă N.E = 3. Determinați formula structurală și cei 3 stereoizomeri, dacă substanța nu decolorează apa de brom.

7.63. Într-o eprubetă se tratează un anumit volum dintr-un acid monocarboxilic X cu acid sulfuric concentrat și se încălzește. Se degajă un gaz care aprins arde cu o flacără albastră. Stabiliți formula structurală a acidului și caracterul chimic al acestuia determinat de valoarea + 2 a numărului de oxidare pentru atomul de carbon carboxilic. Arătați procedeul industrial de obținere a substanței X din CH_4.

7.64. O probă de 1,5 g acid monocarboxilic saturat A se dizolvă în apă formînd 250 cm³ soluție. Se neutralizează o probă de 10 cm³ soluție de acid cu 10 cm³ soluție NaOH 0,1 *n*.

Determinați acidul. Dacă valoarea exponentului de aciditate este $pKa = 4,76$, exemplificați prin trei ecuații chimice încadrarea acestuia în clasa acizilor tipici.

7.65. Explicați următoarele valori ale constantei de aciditate

	$Ka \cdot 10^5$
$CH_3—COOH$	1,82
$HO—CH_2—COOH$	11,2
$H_2N—CH_2—COOH$	1,9
$Cl—CH_2—COOH$	155
$Cl_2CH—COOH$	120.000
$H_3C—CH_2—COOH$	1,33

7.66. Determinați formula structurală și stereoizomerii acidului cu masa moleculară $M = 148$ și raportul numărului atomilor C : H = 1,125, dacă pentru dozarea a 0,444 g acid s-au consumat 60 cm³ soluție NaOH 0,1 *n*. Atribuiți celor doi stereoizomeri valorile: $Ka_1 = 3,65 \cdot 10^{-5}$ și $Ka_2 = 13,2 \cdot 10^{-5}$ și explicați aceste valori.

7.67. Se încălzesc la 490 K 4,15 g amestec de acid ftalic și izoftalic. După deshidratare rezultă 3,97 g amestec de reacție solid. Care este compoziția procentuală masică a amestecului?

Aranjați în ordinea creșterii acidității compușii: acid benzoic, acid ftalic, acid izoftalic.

7.68. Doi acizi monocarboxilici saturați A și B se esterifică cu monoalcoolii saturați A′ și B′ ce conțin același număr de atomi de carbon în moleculă. Din reacția compusului A cu B′ rezultă un compus ce conține 10,769% hidrogen și prezintă activitate optică. Esterul obținut din B și A′ conține 24,615% oxigen și nu prezintă activitate optică. Determinați formula structurală a substanțelor notate cu litere știind că alcoolul A′ este foarte rezistent la oxidarea cu soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$. Scrieți mecanismul reacției de esterificare.

7.69. Prin dehidrogenarea unei hidrocarburi X se obține hidrocarbura Y. Reacționînd 0,15 moli hidrocarbură Y cu 24 g Br_2 se obțin 30,3 g produs de adiție. Determinați randamentul dehidrogenării, dacă din 55 g hidrocarbură X se obțin 50,4 m³ amestec de gaze. Arătați cum se pot sintetiza compușii:

a) acid trimetilacetic,

b) plexiglas, avînd ca materie primă hidrocarbura Y.

***7.70.** Determinați formula structurală a compusului organic A cu formula moleculară $C_{11}H_{10}O_3$ știind că analiza funcțională stabilește:

a) substanța dă reacția iodoformului pozitivă;

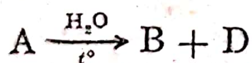
b) reacționează cu fenilhidrazina, dar nu dă reacția Tollens și Fehling:

c) decolorează soluția de brom;

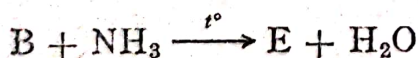
d) prin oxidare la cald formează un compus care prin deshidratare conduce la substanța B cu formula moleculară $C_8H_4O_3$, precum și la substanța C cu formula $C_3H_4O_3$;

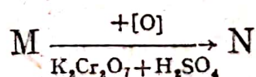
e) se dizolvă în soluție de $NaHCO_3$.

***7.71.** Determinați substanțele notate cu litere din exercițiul de mai jos știind că substanțele A, B, E, F, G, prezintă activitate optică, iar substanța P este N-acetildimetilamină.



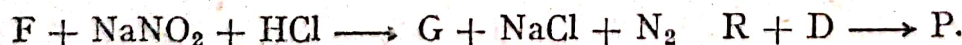












7.72. O substanță A formată din primele trei elemente organogene conține 53,3% oxigen și prin oxidare cu soluție Fehling conduce la substanța B cu 57,14% oxigen.

Presiunea osmotică π la $T = 300$ K a 200 cm³ soluție ce conține 3,6 g substanță A este $2{,}492 \cdot 10^5$ Nm^{-2} ($\pi = C_m RT$).

Să se determine formulele structurale ale celor două substanțe și izomerii optici ai acestora, dacă substanța A are rotația specifică $[\alpha] = 52{,}5°$.

7.73. Arătați șirul de reacții prin care substanța X cu formulă moleculară C_6H_{12} ce conține numai atomi de carbon în starea de hibridizare sp^3 se transformă în acidul benzoil pentanoic.

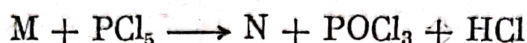
***7.74.** Substanța organică A are formula moleculară $C_9H_{19}ON$ și prezintă activitatea optică:



$$A \xrightarrow{HOH} B + M$$



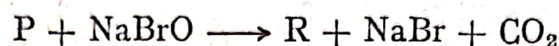
$$B + HONO \longrightarrow D + N_2 + H_2O$$



$$M + PCl_5 \longrightarrow N + POCl_3 + HCl$$



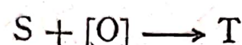
$$N + NH_3 \longrightarrow P + HCl$$



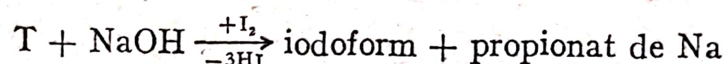
$$P + NaBrO \longrightarrow R + NaBr + CO_2$$



$$R + HONO \longrightarrow S + N_2 + H_2O$$



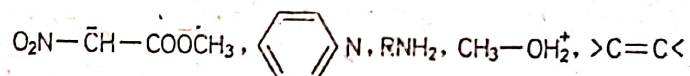
$$S + [O] \longrightarrow T$$



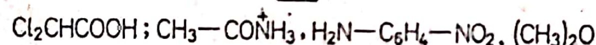
$$T + NaOH \xrightarrow[-3HI]{+I_2} \text{iodoform} + \text{propionat de Na}$$

Determinați formulele structurale ale substanțelor notate cu litere știind că D și S, M și R sînt izomeri, dar numai S și R sînt optic activi.

7.75. Să se prezinte perechile conjugate ale următoarelor specii chimice:



$O_2N-\bar{C}H-COOCH_3$, piridină N, RNH_2, $CH_3-OH_2^+$, $>C=C<$



$Cl_2CHCOOH$; $CH_3-CO\overset{+}{N}H_3$, $H_2N-C_6H_4-NO_2$, $(CH_3)_2O$

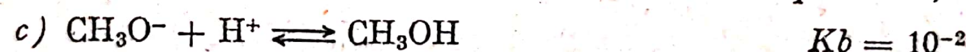
7.76. Explicați sensul în care sînt deplasate echilibrele următoare, arătînd cauzele deplasării, urmărind valorile *pKa*:



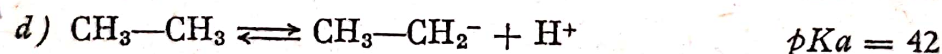
a) $CH_3COCH_3 \rightleftharpoons CH_3-\bar{C}OCH_2 + H^+$; $pKa = 20$



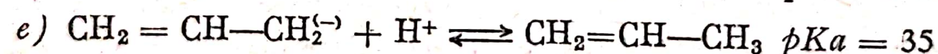
b) $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$; $pKa = 9{,}2$



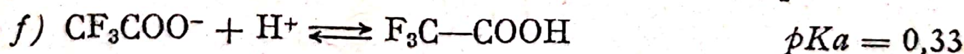
c) $CH_3O^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3OH$ $Kb = 10^{-2}$



d) $CH_3-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2^- + H^+$ $pKa = 42$



e) $CH_2=CH-CH_2^{(-)} + H^+ \rightleftharpoons CH_2=CH-CH_3$ $pKa = 35$



f) $CF_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons F_3C-COOH$ $pKa = 0{,}33$

7.77. Explicați pe baza efectelor electronice caracterul acid al următoarelor substanțe punîndu-le în ordine crescătoare a caracterului lor acid: *a)* *orto*-crezol; *b)* anisol; *c)* alcool benzilic; *d)* *meta*-crezol.

7.78. Se consideră următoarele substanțe cu caracter bazic:

a) metilamină;
b) anilină;
c) dimetilamină;
d) *para*-toluidină;
e) dietilamină;
f) *para*-nitroanilină;
g) dimetilfenilamină;
h) HO^-
i) 2,4 dinitroanilină;
j) NH_3.

Ordonați-le în sensul creșterii caracterului bazic ținînd seama de efectele electronice în moleculele organice de mai sus.

Care din substanțele de mai sus credeți că va avea valoarea pKa cea mai mică?

7.79. Considerăm că dispunem de 200 ml soluție 0,1 molar de dimetilamină ($K_b = 5 \cdot 10^{-4}$) și 100 ml soluție 0,1 molar NH_3 ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Să se calculeze în care din cele două soluții vom avea o concentrație mai mare a ionilor de hidroniu.

7.80. Să se calculeze pH-ul unei soluții de fenol ($pKa = 10$) cu concentrația 10^{-2} molar.

7.81. Într-un pahar se află 10 ml soluție HCN de concentrație 10^{-1} molar ($K_{HCN} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$). Să se calculeze:

a) pKa pentru acidul cianhidric;

b) se diluează soluția de mai sus pînă la un volum de 100 ml.

Să se calculeze concentrația ionilor CN^- după diluare.

7.82. Pentru baza $O_2N{-}\overset{(-)}{C}H{-}COOCH_3$ valoarea $pKa \approx 6$.

Să se calculeze valoarea gradului de disociere α al acidului conjugat într-o soluție 10^{-2} molar.

7.83. Care este raportul dintre concentrațiile ionilor de H_3O^+ într-o soluție de HNO_3 0,004 molar și o soluție de CH_3COOH 0,02 molar în care $\alpha HNO_3 = 0{,}966$ și $\alpha CH_3COOH = 0{,}03$.

Care este valoarea pKa pentru acidul acetic?

7.84. Știind că constanta de aciditate a acidului benzoic este $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ calculați $[H_3O^+]$ și pH-ul unei soluții apoase conținînd 7,2 g benzoat de sodiu la litru.

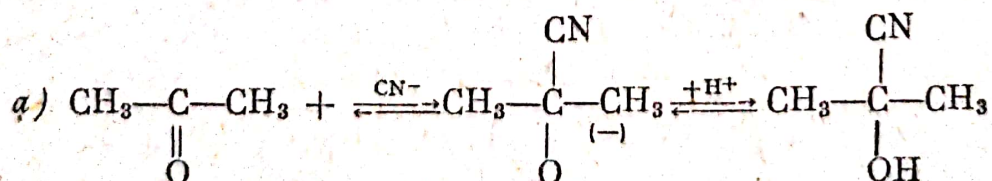
Ce se întîmplă dacă se micșorează cantitatea de sare introdusă?

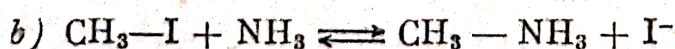
7.85. Considerînd două soluții cu aceeași concentrație, ale unor acizi la care $pKa_1 > pKa_2$ la care din ele concentrația ionilor HO^- este mai mare?

7.86. Precizați care din reactanții de mai jos sînt electrofili și care sînt nucleofili.

a) $CH_3{-}O^{(-)}$; *b)* H_2O; *c)* NO_2^+; *d)* Br^+; *e)* R_3N; *f)* BF_3; *g)* $R\bar{S}$; *h)* $Al\,Cl_3$; *i)* ROH.

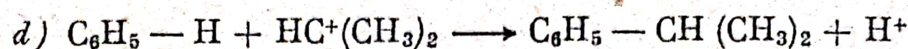
7.87. Arătați ce tipuri de reacție reprezintă mecanismele prezentate mai jos:

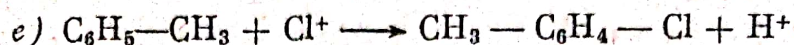


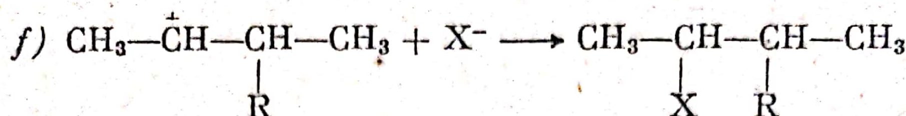


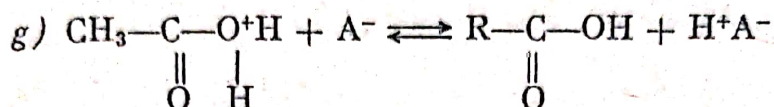












7.88. Pentru două reacţii notate (1) şi respectiv (2) au fost constituite diagramele (1A) şi (1B). Să se arate ce informaţii putem avea din desenele de mai jos:



7.89. Se consideră următoarele substanţe (baze sau cu caracter bazic): *a)* etilamină, *b)* 2,4 dinitroanilină, *c)* difenilamină, *d)* anilină, *e)* dimetil amină, *f) para* nitroanilină, *g)* N-dimetilanilină.

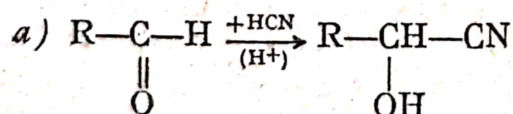
Valorile *pKa* ale acestor substanţe sînt trecute la întîmplare mai jos. Încercaţi să identificaţi valorile *pKa* pentru fiecare din aceste substanţe: (1) 10,9; (2) 4,6; (3) 10,85; (4) 1; (5) —1; (6) —4,6 (7) 5,1.

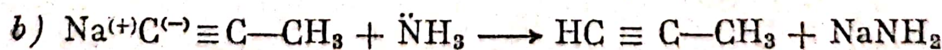
7.90. La care din substanţele de mai jos se poate face o substituţie electrofilă mai uşor?

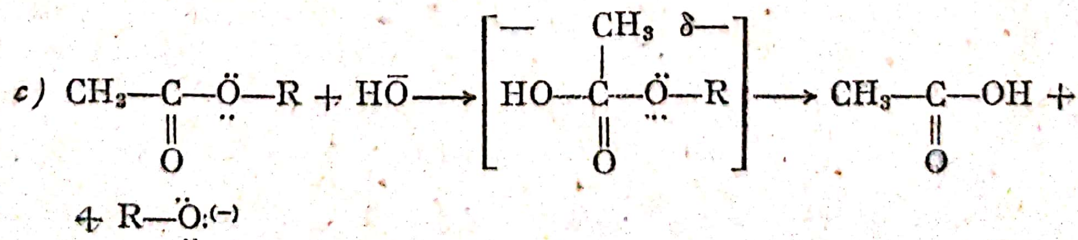
a) anilină; *b)* N-metilanilină; *c)* benzen;
d) dimetilamină; *e)* ciclohexan.

Dar o substituţie nucleofilă?

7.91. Arătaţi, justificînd, care din reacţiile propuse mai jos sînt reale:







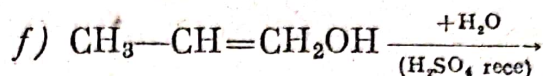


d) $C_6H_6 + Al\,Cl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + AlCl_3 + H^+$

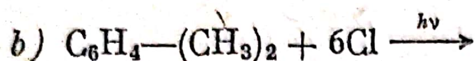
7.92. Indicaţi produşii de reacţie şi tipurile reacţiilor care sînt prezentate mai jos. Care reacţii nu au loc?



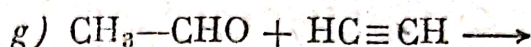
a) $C_3H_8 + SO_3 \longrightarrow$



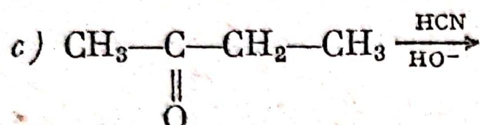
f) $CH_3—CH{=}CH_2OH \xrightarrow[(H_2SO_4\ rece)]{+H_2O}$



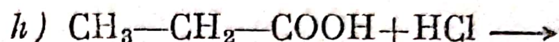
b) $C_6H_4—(CH_3)_2 + 6Cl \xrightarrow{h\nu}$



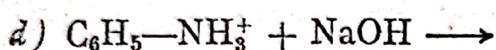
g) $CH_3—CHO + HC{\equiv}CH \longrightarrow$



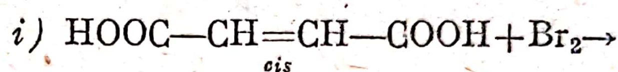
c) $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_3 \xrightarrow[HO^-]{HCN}$



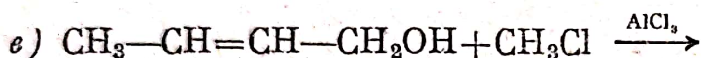
h) $CH_3—CH_2—COOH + HCl \longrightarrow$



d) $C_6H_5—NH_3^+ + NaOH \longrightarrow$



i) $HOOC—\underset{cis}{CH{=}CH}—COOH + Br_2 \rightarrow$

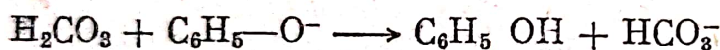


e) $CH_3—CH{=}CH—CH_2OH + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

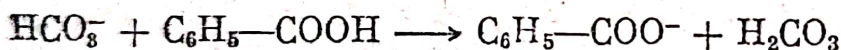


j) $HOOC—\underset{trans}{CH{=}CH}—COOH + Br_2 \longrightarrow$

7.93. Precizaţi dacă sensul reacţiilor de mai jos este corect şi indicaţi ordinea descrescătoare a caracterului acid al celor trei substanţe.

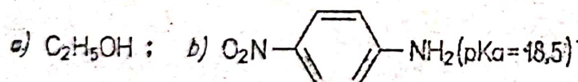


$H_2CO_3 + C_6H_5—O^- \longrightarrow C_6H_5\ OH + HCO_3^-$

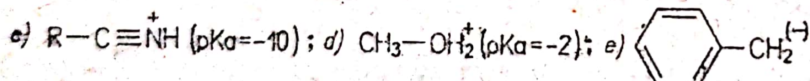


$HCO_3^- + C_6H_5—COOH \longrightarrow C_6H_5—COO^- + H_2CO_3$

7.94. Prezentaţi reacţiile pentru compuşii de mai jos, în care să evidenţiaţi caracterul de acizi sau baze al acestora; care pot fi considerate amfoliţi?



a) C_2H_5OH ; *b)* $O_2N—C_6H_4—NH_2$ (pKa=18,5)



c) $R—C{\equiv}\overset{+}{N}H$ (pKa=−10) ; *d)* $CH_3—\overset{+}{O}H_2$ (pKa=−2); *e)* $C_6H_5—CH_2^{(-)}$

8. REACȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI ȘI APLICAȚIILE LOR TEHNOLOGICE

8.1. REACȚIA DE HALOGENARE

8.1.1. Din reacția etenei cu clorul pe lîngă 1,2-dicloretan se mai formează și 1,2,2-tricloretan la temperaturi de peste 80°C. Considerînd că într-o instalație de clorurare a etenei se obțin 1 000 kg de amestec, care conține în procente de masă 90% 1,2-dicloretan și 10% 1,2,2-tricloretan, să se calculeze:

a) masa de etenă intrată în reacție;

b) masa de acid clorhidric rezultat;

c) randamentul în dicloretan.

8.1.2. Pentru obținerea clorurii de vinil, prin adiția acidului clorhidric la acetilenă, în prezența unui catalizator de clorură de mercur depusă pe cărbune activ sau pe silicagel, se lucrează cu un raport molar acetilenă: acid clorhidric de 1 : 1,1.

Considerînd că randamentul este de 96% să se calculeze:

a) excesul de acid clorhidric în procente de volum;

b) volumele de acetilenă și acid clorhidric gazos la 27°C și 1 atm, necesare obținerii unei tone de clorură de vinil;

c) masa unei soluții de hidroxid de sodiu cu concentrația de 10%, necesară neutralizării acidului clorhidric rămas în exces, la fabricarea unei tone de clorură de vinil.

8.1.3. Într-o instalație de clorurare a metanului în fază gazoasă se lucrează cu un raport molar metan: clor de 5 : 1 și se obține un amestec de CH_3Cl : CH_2Cl_2: $CHCl_3$: CCl_4 într-un raport molar de 5 : 3 : 1,5 : 0,5.

Să se calculeze:

a) volumele de metan și clor, în condiții normale, necesare pentru a obține 1 kmol de clorură de metil;

b) masa de hidroxid de sodiu de concentrație 10%, necesar neutralizării acidului clorhidric format în reacțiile de halogenare, atunci cînd se obține un kmol de clorură de metil.

8.1.4. Una din variantele metodei de determinare a compușilor nesaturați prin adiție de halogeni folosește o soluție de bromură-bromat. Bromul necesar adiției la dubla legătură carbon-carbon este pus în libertate prin tratarea soluției de bromură de potasiu-bromat de potasiu cu acid sulfuric. Practic se lucrează cu un exces de soluție bromură-bromat, după care se adaugă o soluție de iodură de potasiu, pentru ca bromul în exces să pună în libertate o cantitate echivalentă de iod (mai puțin volatil), care se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu.

Într-o analiză a unui amestec de decan-decenă, la o probă cu masa de 1 g s-au adăugat 120 ml soluţie bromură-bromat 0,1 *N*, acid sulfuric 10% şi după agitare o soluţie de iodură de potasiu 20%. Iodul pus în libertate a fost titrat cu 20 ml soluţie tiosulfat de sodiu 0,1 *N*.

Se cere:

a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc;

b) să se calculeze masele de bromură de potasiu şi bromat de potasiu necesare preparării unui litru de soluţie 0,1 *N*;

c) să se calculeze concentraţia în procente de masă a decenei din proba analizată.

Indicaţie: echivalentul bromatului de potasiu se calculează prin împărţirea masei moleculare la şase (explicaţi-vă totuşi de ce se împarte la şase).

8.1.5. Într-o instalaţie de clorurare termică a metanului, în care se lucrează cu un raport molar metan: clor de 5 : 1, după separarea acidului clorhidric şi a metanului nereacţionat se obţine un amestec care conţine în procente de masă 48% CH_3Cl, 35% CH_2Cl_2, 14% $CHCl_3$ şi 3% CCl_4. Să se calculeze:

a) raportul dintre cantitatea (în mol) de metan folosit şi cantitatea (în mol) de metan teoretic necesar, pentru ca din reacţia cu un mol de clor să rezulte amestecul de derivaţi halogenaţi cu compoziţia de mai sus;

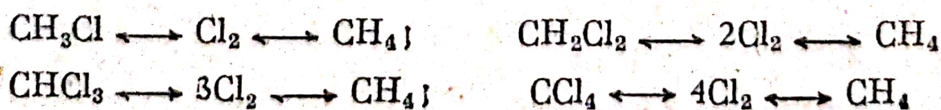
b) conversia utilă şi randamentul în clorură de metil (fără a se ţine seama de recircularea metanului).

Rezolvare:

Notăm:

n — cantitatea totală în mol de metan teoretic necesar;
n_1 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obţinerea CH_3Cl;
n_2 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obţinerea CH_2Cl_2;
n_3 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obţinerea $CHCl_3$;
n_4 — cantitatea în mol de metan necesar pentru obţinerea CCl_4;
n_t — cantitatea de metan intrat în reacţie = 5 mol;
n_{Cl} — cantitatea de clor intrat în reacţie = 1 mol;
M_1 — masa molară a $CH_3Cl = 50{,}5\ g \cdot mol^{-1}$;
M_2 — masa molară a $CH_2Cl_2 = 85\ g \cdot mol^{-1}$;
M_3 — masa molară a $CHCl_3 = 119{,}5\ g \cdot mol^{-1}$;
M_4 — masa molară a $CCl_4 = 154\ g \cdot mol^{-1}$;
C_1 — concentraţia $CH_3Cl = 48\%$;
C_2 — concentraţia $CH_2Cl_2 = 35\%$;
C_3 — concentraţia $CHCl_3 = 14\%$;
C_4 — concentraţia $CCl_4 = 3\%$;
m — masa amestecului de derivaţi halogenaţi;
r_M — raportul cerut la punctul *a)*.

a) Ţinînd seama de ecuaţiile reacţiilor chimice rezultă că:



$$CH_3Cl \longleftrightarrow Cl_2 \longleftrightarrow CH_4; \qquad CH_2Cl_2 \longleftrightarrow 2Cl_2 \longleftrightarrow CH_4$$

$$CHCl_3 \longleftrightarrow 3Cl_2 \longleftrightarrow CH_4; \qquad CCl_4 \longleftrightarrow 4Cl_2 \longleftrightarrow CH_4$$

Deci putem scrie:

$$n_{Cl} = 1 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 \tag{1}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \tag{2}$$

Dar,

$$\frac{n_1M_1}{m} = C_1; \quad \frac{n_2M_2}{m} = C_2; \quad \frac{n_3M_3}{m} = C_3; \quad \frac{n_4M_4}{m} = C_4.$$

Făcînd raportul C_1/C_2 rezultă că

$$\frac{n_1M_1}{n_2M_2} = \frac{C_1}{C_2}, \text{ sau } n_2 = \frac{n_1M_1C_2}{M_2C_1}.$$

Analog,

$$n_3 = \frac{n_1M_1C_3}{M_3C_1} \text{ și } n_4 = \frac{n_1M_1C_4}{M_4C_1}.$$

Înlocuind pe n_2, n_3 și n_4 în relația (1) obținem:

$$n_{Cl} = 1 = n_1 + 2\frac{n_1M_1C_2}{M_2C_1} + 3\frac{n_1M_1C_3}{M_3C_1} + 4\frac{n_1M_1C_4}{M_4C_1}, \text{ sau}$$

$$1 = n_1\left(1 + \frac{2M_1C_2}{M_2C_1} + \frac{3M_1C_3}{M_3C_1} + \frac{4M_1C_4}{M_4C_1}\right).$$

Ținînd seama de valorile numerice rezultă:

$$1 = n_1\left(1 + \frac{2\cdot 50{,}5\cdot 0{,}35}{85\cdot 0{,}48} + \frac{3\cdot 50{,}5\cdot 0{,}14}{119{,}5\cdot 0{,}48} + \frac{4\cdot 50{,}5\cdot 0{,}03}{154\cdot 0{,}48}\right).$$

de unde $n_1 = 0{,}4314$ mol.

Cunoscînd pe n_1 se calculează n_2, n_3 și n_4.

$n_2 = 0{,}1869$ mol; $n_3 = 0{,}0532$ mol; $n_4 = 0{,}0088$ mol.

Înlocuind în relația (2) valorile lui n_2, n_3, n_4 obținem $n = 0{,}6803$.

Raportul r_M va fi: $r_M = \frac{n_t}{n} = \frac{5}{0{,}6803} = 7{,}35.$

b) $$C_u = \frac{n_i}{n_t} = \frac{0{,}4314}{5} = 0{,}0863 \text{ sau } 8{,}63\%$$

$$\eta = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4} = \frac{n_1}{n} = \frac{0{,}4314}{0{,}6803} = 0{,}6341 \text{ sau } 63{,}41\%.$$

8.1.6. Într-o instalație de fabricare a clorbenzenului, după îndepărtarea catalizatorului și a acidului clorhidric, se obține un amestec care conține în procente de masă 30% benzen nereacționat, 60% clorbenzen și 10% orto și paradiclorbenzen. Considerînd că nu rămîne clor nereacționat să se calculeze:

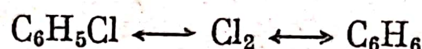
a) raportul molar clor: benzen la începutul reacției;
b) procentul molar de benzen nereacționat;
c) conversia utilă și randamentul.

Rezolvare:

Notăm:

n_1 — cantitatea în mol de benzen la începutul reacției;
n_2 — cantitatea în mol de clor la începutul reacției;
n_3 — cantitatea în mol de benzen nereacționat;
n_4 — cantitatea în mol de benzen transformat în monoclorbenzen;
n_5 — cantitatea în mol de benzen transformat în diclorbenzen;
r_M — raportul molar clor:benzen la începutul reacției;
P — procentul molar de benzen nereacționat;
C_1 — concentrația benzenului nereacționat = 30%;
C_2 — concentrația monoclorbenzenului = 60%;
C_3 — concentrația diclorbenzenului = 10%;
M_1 — masa molară a benzenului = 78 g · mol⁻¹;
M_2 — masa molară a clorbenzenului = 112,5 g · mol⁻¹;
M_3 — masa molară a diclorbenzenului = 147 g · mol⁻¹;
m — masa amestecului rezultat.

a) Ținînd seama de ecuațiile reacțiilor chimice rezultă că:





deci $n_1 = n_3 + n_4 + n_5$ și $n_2 = n_4 + 2n_5$.

Dar,

$$n_3 = \frac{C_1 m}{M_1}, \quad n_4 = \frac{C_2 m}{M} \quad \text{și} \quad n_5 = \frac{C_3 m}{M_3},$$

iar,

$$r_M = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_4 + 2n_5}{n_3 + n_4 + n_5}.$$

Înlocuind pe n_3, n_4, n_5 obținem:

$$r_M = \frac{\dfrac{C_2}{M_2} + \dfrac{2C_3}{M_3}}{\dfrac{C_1}{M_1} + \dfrac{C_2}{M_2} + \dfrac{C_3}{M_3}}.$$

Ținînd seama de valorile numerice rezultă $r_M = 0{,}6789$.

$$b)\quad P = \frac{n_3 \cdot 100}{n_1} = \frac{n_3 \cdot 100}{n_3 + n_4 + n_5} = \frac{\dfrac{C_1}{M_1} \cdot 100}{\dfrac{C_1}{M_1} + \dfrac{C_2}{M_2} + \dfrac{C_3}{M_3}} = 39{,}01\%.$$

$$c)\quad C_u = \frac{n_4}{n_1} = \frac{n_4}{n_3 + n_4 + n_5} = \frac{\dfrac{C_2}{M_2}}{\dfrac{C_1}{M_1} + \dfrac{C_2}{M_2} + \dfrac{C_3}{M_3}} = 0{,}5409 \text{ sau } 54{,}09\%.$$

$$\eta = \frac{n_4}{n_4 + n_5} + \frac{\frac{C_2}{M_2}}{\frac{C_2}{M_2} + \frac{C_3}{M_3}} = 0{,}8869 \text{ sau } 88{,}69\%.$$

***8.1.7.** Într-un vas în care se găsește o sursă de radiații ultraviolete cu lungimea de undă $\lambda = 3\,000$ Å se introduce un amestec de clor și metan. Știind că puterea sursei este de 1 00 W, din care doar 2% reprezintă puterea absorbită de amestecul gazos și că după trei secunde în vas s-au format 0,1 mol CH_3Cl să se calculeze:

a) raportul dintre numărul de molecule de CH_3Cl formate și numărul de fotoni absorbiți (în cele 3 secunde);

b) lungimea de undă limită, precizîndu-se dacă este maximă sau minimă, a fotonilor capabili să provoace clorurarea metanului, dacă disocierea moleculelor de clor este un proces endoterm caracterizat prin $\Delta H = 244$ kJ · mol^{-1}. Se va considera $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J · s și $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Indicație: energia fotonului se calculează cu relația:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

unde

h = constanta lui Planck;
c = viteza luminii în vid.

8.1.8. Prin clorurarea fotochimică a toluenului într-o instalație cu funcționare discontinuă, din 184 kg toluen s-a obținut o masă de reacție care, după separarea a 46 kg toluen nereacționat, a condus la un amestec format din 85% clorură de benzil, 12% clorură de benziliden și 3% feniltriclormetan. Să se calculeze:

a) masa de clorură de benzil obținută;

b) volumul de clor consumat, în condiții normale;

c) conversia utilă și randamentul în clorură de benzil.

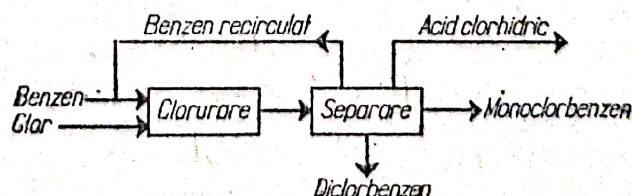
8.1.9. Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei pure la temperaturi de cca 500°C. După separarea acidului clorhidric (prin absorbție în apă) se obține un amestec, care conține în procente de masă 70% propenă nereacționată, 25% clorură de alil și 5% diclorpropan (rezultat prin adiția clorului la propenă). Considerînd că nu rămîne clor nereacționat, să se calculeze:

a) raportul molar propenă: clor la începutul reacției;

b) procentul molar de propenă nereacționată;

c) conversia utilă și randamentul.

8.1.10. Schema simplificată a operațiilor de fabricare a monoclorbenzenului într-o instalație cu funcționare continuă este următoarea:



În reactorul de clorurare se introduce benzen cu debitul masic $Q_m = 4710,4$ kg · · h⁻¹ şi clor, într-un raport molar benzen : clor de 3,325 : 1. Ştiind că 88,11% din clor se consumă în formarea monoclorbenzenului, iar restul în formarea diclorbenzenului se cere:

a) să se calculeze debitul masic de benzen recirculat;

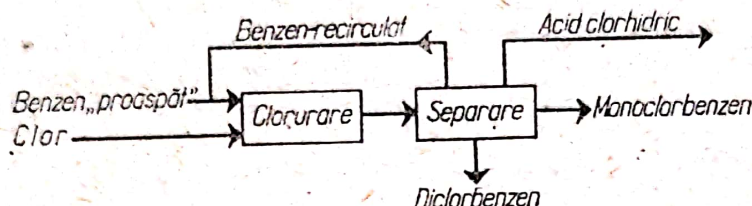
b) să se calculeze debitul masic de monoclorbenzen obţinut;

c) să se calculeze în procente de masă compoziţia amestecului care iese din reactorul de clorurare;

d) să se calculeze conversia utilă şi randamentul în monoclorbenzen;

e) să se întocmească bilanţul general de materiale (nu se va ţine seama de substanţele „existente" şi „rămase" în instalaţie).

***8.1.11.** Schema simplificată a operaţiilor de fabricare a monoclorbenzenului într-o instalaţie cu funcţionare continuă este următoarea:



Ştiind că în instalaţie se introduce benzen „proaspăt„ cu un debit masic de 1332,4 kg · h^{-1} şi că din instalaţie se elimină acid clorhidric cu un debit masic de 662,9 kg · h^{-1} se cere:

a) să se calculeze debitele masice de clor, monoclorbenzen şi diclorbenzen;

b) să se calculeze randamentul în monoclorbenzen faţă de benzenul „proaspăt";

c) să se întocmească bilanţul de materiale pentru reactorul de clorurare ţinînd seama că raportul masic dintre benzenul recirculat şi benzenul „proaspăt" este de 2,5353 : 1.

8.2. REACŢIA DE NITRARE

8.2.1. În procedeul discontinuu de fabricare a nitrobenzenului se foloseşte un amestec nitrant cu următoarea compoziţie: 55% acid sulfuric, 36% acid azotic şi 9% apă. Adăugînd la o anumită cantitate de benzen 4 400 kg din acest amestec nitrant se obţine la sfîrşitul nitrării o masă de reacţie care mai conţine în procente de masă 1% acid azotic. Se cere;

a) să se calculeze masa benzenului introdus în reacţie considerînd că s-a transformat integral în nitrobenzen;

b) să se întocmească bilanţul general de materiale.

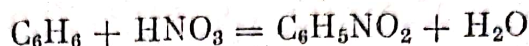
8.2.2. Pentru a fi posibilă nitrarea hidrocarburilor aromatice cu amestec sulfonitric, trebuie ca raportul dintre masa de acid sulfuric şi masa de apă din amestec, raport numit şi *capacitate de deshidratare (CD)* să aibă o anumită valoare iniţială CD_i şi să nu scadă sub o anumită valoare finală CD_f, cele două valori depinzînd de structura hidrocarburii nitrate. În cazul benzenului CD_i este cuprins între 3,5 şi 7, iar $CD_f = 3$. În ceea ce priveşte acidul azotic se lucrează cu un mic exces de 1%. Să se calculeze, ţinînd seama de aceste date, între ce limite poate varia masa şi compoziţia în procente de masă a amestecului sulfonitric necesar nitrării unei mase de 78 kg benzen, cu formare de nitrobenzen.

Rezolvare:

Notăm:

m — masa totală de amestec sulfonitric;
m_1 — masa de acid sulfuric din amestec;
m_2 — masa de apă din amestec;
m_3 — masa de acid azotic din amestec;
m_4 — masa de apă rezultată din reacție;
C_1 — concentrația acidului sulfuric din amestec;
C_2 — concentrația apei din amestec;
C_3 — concentrația acidului azotic din amestec.

Conform ecuației reacției chimice



$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

rezultă că 78 kg, adică 1 kmol de benzen reacționează cu 1 kmol de acid azotic, care are masa de 63 kg. Ținînd seama de excesul de 1%, $m_3 = 63{,}63$ kg acid azotic.

Tot din ecuația reacției chimice rezultă că prin nitrarea unui kmol de benzen se formează un kmol de apă, deci $m_4 = 18$ kg.

Ținînd seama de definiția raportului CD putem scrie:

$$CD_i = \frac{m_1}{m_2}; \quad CD_f = \frac{m_1}{m_2 + m_4}, \text{ de unde rezultă că}$$

$$m_1 = \frac{m_4 \cdot CD_i \cdot CD_f}{CD_i - CD_f} \quad \text{și} \quad m_2 = \frac{m_4 \cdot CD_i}{CD_i - CD_f}.$$

Înlocuind cu valorile numerice obținem:

pentru $CD_i = 3{,}5$; $m_1 = 378$ kg și $m_2 = 108$ kg,

iar pentru $CD_i = 7$; $m_1' = 94{,}5$ kg și $m_2' = 13{,}5$ kg.

Deci pentru $CD_i = 3{,}5$; $m = m_1 + m_2 + m_3 = 549{,}63$ kg,

$$\text{iar } C_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100 = 68{,}77\%; \quad C_2 = \frac{m_2}{m} \cdot 100 = 19{,}65\%;$$

$$C_3 = \frac{m_3}{m} \cdot 100 = 11{,}58\%.$$

Pentru $CD_i = 7$; $m' = m_1' + m_2' + m_3 = 171{,}63$ kg,

iar

$$C_1' = \frac{m_1'}{m'} \cdot 100 = 55{,}06\%; \quad C_2' = \frac{m_2'}{m'} \cdot 100 = 7{,}87\%,$$

$$C_3' = \frac{m_3}{m'} \cdot 100 = 37{,}07\%.$$

***8.2.3.** Într-o instalație de fabricare discontinuă a nitrotoluenului, cu o capacitate de nitrare de 920 kg toluen șarjă se folosește un amestec sulfonitric astfel încît $CD_i = 3$, $CD_f = 2$, iar excesul de acid azotic este de 1%. După terminarea reacției se separă amestecul nitrant epuizat și prin adaos de acid

azotic 98% și acid sulfuric 96% este readus la compoziția inițială, pentru a fi utilizat la alte șarje. Considerînd că nitrotoluenul este obținut cu un randament de 100% și este format, în procente de masă, din 57% izomer *orto*, 40% izomer *para* și 3% izomer *meta*.

Să se calculeze:

a) masa de amestec sulfonitric necesar pentru o șarjă;

b) compoziția inițială și finală a amestecului sulfonitric (în procente de masă);

c) masa de acid azotic 98% și masa de acid sulfuric 96%, care trebuie adăugate la o șarjă de amestec nitrant epuizat, pentru a o readuce la compoziția inițială;

d) masa de *orto*-nitrotoluen obținută la o șarjă.

Indicație: Punctul *a*) se va rezolva prin analogie cu problema 8.2.2.

8.2.4. Pentru nitrarea unei șarje de clorbenzen se folosesc 4 500 kg amestec sulfonitric, care în procente de masă conține 20% HNO_3, 70% H_2SO_4, 10% H_2O. Se obține clornitrobenzen format din 65% izomer *para* și 35% izomer *orto*. Considerînd că tot clorbenzenul intră în reacție și se transformă numai în mononitroderivat consumînd tot acidul azotic, să se calculeze:

a) masa de clorbenzen care este supus nitrării;

b) raportul dintre masa de acid sulfuric și masa de apă (CD_f) din amestecul nitrant separat după nitrare;

c) masa de *o*-clornitrobenzen obținut.

8.2.5. La fabricarea unei tone de 1-nitro-naftalină se folosesc 4 200 kg amestec nitrant cu următoarea compoziție în procente de masă: 10% HNO_3, 61% H_2SO_4 și 29% H_2O. Știind că rezultă numai 1-nitro-naftalină cu un randament de 95%, se cere:

a) să se calculeze masa de naftalină supusă nitrării;

b) să se calculeze excesul de acid azotic în procente de masă;

c) să se calculeze compoziția în procente de masă a amestecului nitrant epuizat, separat din masa de reacție;

d) să se întocmească bilanțul general de materiale.

***8.2.6.** Un procedeu de obținere a trinitrotoluenului constă în nitrarea toluenului în trei trepte. În prima treaptă se folosește un amestec format din 66% acid sulfuric, 14% acid azotic, 20% apă și rezultă mononitrotoluen care este separat și introdus în treapta următoare. În treapta a doua amestecul sulfonitric conține 73% acid sulfuric, 21% acid azotic și 6% apă și se formează dinitrotoluen, care este de asemenea separat, iar în ultima treaptă de nitrare se folosește un amestec de 80% acid sulfuric și 20% acid azotic (toate concentrațiile sînt exprimate în procente de masă). Considerînd pentru simplificare că în fiecare treaptă conversia utilă este de 96% și că se lucrează fără exces de acid azotic, iar masa inițială de toluen este de 1 380 kg să se calculeze:

a) masele de amestec nitrant folosite în cele trei trepte, ținînd seama de conversia utilă;

b) rapoartele masice inițiale dintre acidul sulfuric și apă (CD_i) pentru primele două amestecuri nitrante;

c) cantitatea (în kmol) de trinitrotoluen obținut.



8.3. REACȚIA DE SULFONARE

8.3.1. Prin sulfonarea benzenului cu acid sulfuric 100% se obține în anumite condiții un amestec format din acid benzensulfonic și acid benzendisulfonic într-un raport molar de 8 : 1. Să se calculeze:

a) masa de acid sulfuric 100% necesară pentru obținerea a 3 004 kg amestec de acizi sulfonici, știind că concentrația acidului sulfuric rezidual nu trebuie să scadă sub 70%;

b) conversia utilă și randamentul, dacă benzenul se transformă integral în cei doi acizi sulfonici.

8.3.2. Acidul sulfanilic se obține prin încălzirea la cca 200°C a unui amestec de anilină și acid sulfuric 96%. Știind că se lucrează cu un exces de acid sulfuric de 2% față de masa teoretic necesară, că randamentul este de 95% și că în vasul de reacție se introduc 465 kg anilină, să se calculeze:

a) masa de acid sulfuric 96% necesar sulfonării;

b) masa de acid sulfanilic obținută considerînd o conversie totală de 100%;

c) bilanțul general de materiale.

8.3.3. Pentru fabricarea acidului dodecilbenzensulfonic, care transformat în dodecilbenzensulfonat de sodiu se folosește ca detergent, se cunosc mai multe procedee. Într-unul din acestea, sulfonarea dodecilbenzenului se realizează cu vapori de trioxid de sulf amestecați cu aer într-un raport de volume SO_3: aer de 1 : 12. Se lucrează cu un exces de 7% trioxid de sulf. Masa de reacție se diluează cu apă și astfel, se separă un strat de acid sulfuric diluat și un strat de acid dodecilbenzensulfonic care conține 90% acid sulfonic, 8% acid sulfuric și 2% apă. Acesta este apoi neutralizat cu o soluție de hidroxid de sodiu 20%. Considerînd, pentru simplificare că nu au loc reacții secundare, conversia utilă este de 100% și nu se produc pierderi de trioxid de sulf, iar masa inițială de dodecilbenzen este de 2460 kg, să se calculeze:

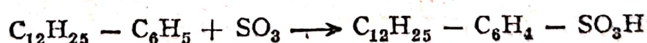
a) masa de trioxid de sulf necesar;

b) volumul total de aer folosit, în condiții normale;

c) masa soluției de hidroxid de sodiu 20% necesar neutralizării;

d) masa și compoziția în procente de masă a amestecului final uscat obținut.

Notă. Ecuația reacției de sulfonare este:



$$C_{12}H_{25} - C_6H_5 + SO_3 \longrightarrow C_{12}H_{25} - C_6H_4 - SO_3H$$

Pentru a fi folosit ca detergent, amestecul final se condiționează prin adăugare de fosfați, silicați sau (și) carboximetilceluloză.

8.3.4. Într-un alt procedeu de sulfonare a dodecilbenzenului (vezi și problema 8.3.3.) la 1230 kg dodecilbenzen se adaugă 1500 kg oleum cu 25% trioxid de sulf. După terminarea reacției de diluează amestecul cu gheață și apă și se separă două straturi. Se îndepărtează stratul inferior, care este format din acid sulfuric diluat, iar stratul superior care conține acidul sulfonic se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 25%. După îndepărtarea apei se obțin 1836 kg amestec care cuprinde 84,35% dodecilbenzensulfonat de sodiu și 15,65% sulfat de sodiu. Să se calculeze:

a) raportul molar trioxid de sulf total: dodecilbenzen;

b) conversia utilă;
c) masa soluţiei de hidroxid de sodiu 25% consumată la neutralizare.

Indicaţie: pentru punctul *a*): prin trioxid de sulf total se înţelege suma dintre trioxidul de sulf liber (dizolvat) şi trioxidul de sulf legat (sub formă de acid sulfuric) din oleum.

***8.3.5.** Prin sulfonarea naftalinei la o temperatură de cca 160°C cu acid sulfuric concentrat se obţine o masă de reacţie care conţine 70,00% acid β-naftalinsulfonic, 7,14% acid α-naftalinsulfonic, 8,08% acid sulfuric nereacţionat, 5,27% naftalină nereacţionată şi restul apă. Să se calculeze:
a) concentraţia, în procente de masă, a acidului sulfuric folosit la sulfonare;
b) excesul, în procente molare, de acid sulfuric folosit la sulfonare;
c) conversia utilă (în acid β-naftalinsulfonic), conversia totală şi randamentul;
d) bilanţul general de materiale, dacă s-ar supune sulfonării 640 kg naftalină.

8.4. REACŢIA DE ALCHILARE

8.4.1. Într-un procedeu industrial de fabricare a etilbenzenului, prin alchilarea benzenului, se foloseşte un amestec de gaze rezultate de la cracare, care conţine $C_{v1} = 40\%$ etenă. După ce are loc alchilarea, amestecul de gaze conţine $C_{v2} = 7\%$ etenă. Considerînd că se formează numai etilbenzen să se calculeze:
a) conversia utilă a etenei în etilbenzen;
b) volumul în condiţii normale de gaze de cracare, necesare pentru a obţine 636 kg etilbenzen.

8.4.2. Pentru alchilarea benzenului cu propenă se foloseşte un amestec care cuprinde în procente de volum 44,8% propenă, 55,2% propan şi are debitul de 1000 m^3 N · h^{-1}. În condiţiile în care se lucrează, propena se transformă 80% în izopropilbenzen şi 20% în diizopropilbenzen. După separare, izopropilbenzenul este supus unor noi reacţii, din care rezultă fenol şi acetonă cu un randament de 95%. Să se calculeze:
a) raportul molar dintre izopropilbenzen şi diizopropilbenzen;
b) debitul masic orar de benzen introdus în reactorul de alchilare, dacă raportul molar benzen: propenă este de 5 : 1;
c) conversia utilă, conversia totală şi randamentul de transformare a benzenului;
d) debitul masic orar de fenol şi acetonă obţinute.

8.4.3. Într-o instalaţie de alchilare catalitică a benzenului cu etenă se lucrează cu un raport molar benzen: etenă de 2 : 1. Amestecul lichid rezultat din reacţie are următoarea compoziţie în procente de masă: 53,8% benzen, 35,1% etilbenzen şi 11,1% dietilbenzen. Să se calculeze:
a) conversia utilă, conversia totală şi randamentul de transformare a benzenului;
b) conversia utilă, conversia totală şi randamentul de transformare a etenei.

***8.4.4.** Prin alchilarea benzenului cu propenă, într-un raport molar de 5 : 1 şi prelucrarea masei de reacţie, se obţine izopropilbenzen de puritate

99,9%. Știind că reactorul de alchilare este alimentat cu 26 000 kg · h⁻¹ benzen și că propena se introduce sub forma unui amestec gazos, care conține în procente de volum 40% propenă, restul fiind propan să se calculeze:

a) debitul masic de amestec propan-propenă;

b) debitul masic de izopropilbenzen format în reactor la o conversie utilă a benzenului de 15%;

c) bilanțul de materiale pentru reactor, dacă conversia totală este de 17,5%.

Notă: Se va considera că izopropilbenzenul are o puritate de 100%.

8.4.5. Pentru obținerea dodecilbenzenului, benzenul se poate alchila și cu dodecanoli, în prezența acidului sulfuric. Într-un experiment, din 372 g *n*-dodecanol-2 s-au obținut, după separarea acidului sulfuric și a excesului de benzen, 478,2 g amestec format din dodecilbenzen, didodecilbenzen și alcool nereacționat. Prin analiză s-a constatat că 1 g de amestec conține 3,35 mg oxigen hidroxilic. Să se calculeze:

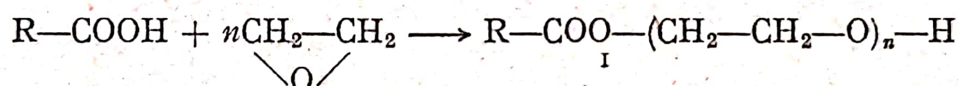
a) cantitatea (mol) de dodecilbenzen, didodecilbenzen și alcool nereacționat din cele 478,2 g amestec obținut;

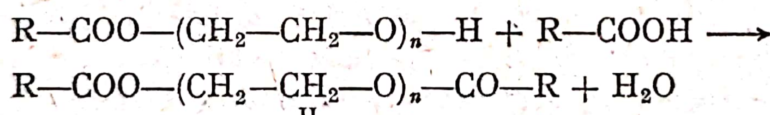
b) masa de acid sulfuric 99%, care a fost introdus drept catalizator, știind că la sfîrșitul reacției soluția de acid sulfuric care se separă trebuie să aibă o concentrație de minimum 94%;

c) conversia utilă, conversia totală și randamentul față de benzen, dacă la începutul reacției raportul molar benzen: dodecanol a fost de 5:1;

d) bilanțul general de materiale.

8.4.6. Prin etoxilarea acidului lauric (12 C) se formează două produse conform reacțiilor:





După îndepărtarea apei din masa de reacție, aceasta conține în procente de masă 76,50% ester de tip I, 16,92% ester de tip II și 6,58% acid lauric nereacționat. În ambii esteri *n*, care se numește grad de etoxilare, are valoarea 3. Considerînd că se supun etoxilării 2 000 g acid lauric și că oxidul de etilenă introdus în reacție se consumă integral să se calculeze:

a) conversia utilă, conversia totală și randamentul față de acidul lauric;

b) raportul molar oxid de etilenă: acid lauric la începutul reacției;

c) bilanțul general de materiale.

8.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

8.5.1. Prin hidroliza unui amestec echimolecular format dintr-un derivat halogenat cu masa molară $M = 64{,}5$ kg · kmol⁻¹ și omologul imediat superior, se obține o masă $m = 169{,}6$ g de produse organice lichide. Acestea sînt supuse unei arderi complete în prezența unui exces de aer de 20%. Să se calculeze:

a) compoziția în procente de masă a amestecului de derivați halogenați;

b) volumul, în condiţii normale, de aer cu 20% oxigen şi 80% azot, necesar arderii;

c) compoziţia în procente de volum a gazelor rezultate din ardere, considerînd că vaporii de apă au fost îndepărtaţi prin condensare.

***8.5.2.** Pentru a caracteriza o grăsime se foloseşte indicele de saponificare (*I.S.*), care reprezintă masa în mg de hidroxid de potasiu necesar saponificării unui gram de grăsime. Determinarea *I.S.* se face astfel: se cîntăreşte o masă m (0,5—1,5 g) de substanţă analizată într-un balon, se adaugă 25 ml soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu 0,1 n sau 0,5 n şi se fierbe cu reflux (la balon se ataşează un refrigerent ascendent) pe baia de apă, o oră. După răcire se titrează excesul de hidroxid de potasiu cu o soluţie de acid clorhidric 0,1 n sau 0,5 n, în prezenţă de fenolftaleină. În paralel se face şi o determinare martor (fără grăsime). Notînd: m = masa în g a probei analizate, C_n = normalitatea soluţiei de acid clorhidric, f = factorul soluţiei de acid clorhidric, V_1 = volumul în ml de acid folosit la titrarea probei martor, V_2 = volumul în ml de acid folosit la titrarea probei analizate să se stabilească relaţia de calcul a indicelui de saponificare în funcţie de aceste mărimi.

Indicaţie: Volumul de hidroxid de potasiu consumat la saponificare este $V = V_1 - V_2$; numărul de echivalenţi-gram de hidroxid de potasiu consumat se calculează cu relaţia $\frac{V \cdot C_n \cdot f}{1000}$.

***8.5.3.** Prin hidroliza tristearinei pure, în prezenţa apei la 250°C şi $5 \cdot 10^6\ N \cdot m^{-2}$ se obţine la echilibru un amestec neomogen cu indicele de aciditate $I \cdot A_1 = 75{,}224$ mg $KOH \cdot g^{-1}$. Dacă se separă faza apoasă formată din apă şi glicerină se constată că amestecul rămas are un indice de aciditate $I.A_2 = 156{,}648$ mg $KOH \cdot g^{-1}$. Ştiind că indicele de aciditate reprezintă masa în miligrame de hidroxid de potasiu necesar neutralizării unui gram de substanţă, să se calculeze:

a) procentul molar de tristearină hidrolizată la atingerea echilibrului;

b) raportul molar apă:tristearină la începutul reacţiei;

c) constanta de echilibru K_c a reacţiei de hidroliză a tristearinei.

Indicaţii: se va considera $M_{KOH} = 56{,}108$ kg · kmol^{-1} şi se va lucra cu numere cu şase cifre semnificative. O cale de rezolvare, considerînd că iniţial avem 1 mol stearină, y moli de apă şi că x moli stearină au hidrolizat, se bazează pe următoarele relaţii:

$$I \cdot A_1 = \frac{3xM \longrightarrow \text{(masa de KOH consumat)}}{(1-x)\,M_1 + (y-3x)\,M_2 + xM_3 + 3xM_4 \longrightarrow \text{(masa amestecului)}}$$

$$I \cdot A_2 = \frac{3xM \longrightarrow \text{(masa de KOH consumat)}}{(1-x)\,M_1 + 3xM_4 \longrightarrow \text{(masa amestecului)}},$$

în care M = masa molară a KOH, M_1 = masa molară a stearinei, M_2 = masa molară a apei, M_3 = masa molară a glicerinei şi M_4 = masa molară a acidului stearic.

***8.5.4.** Fabricarea fenolului prin hidroliza clorbenzenului cu apă în fază de vapori, la o temperatură de cca 420°C, în prezenţa unui catalizator de oxid de aluminiu, conduce la un amestec de reacţie care conţine clorbenzen nereacţionat, fenol, apă şi acid clorhidric. Acidul clorhidric se separă după aceea sub forma unei soluţii cu concentraţia în procente de masă de 15%.

Considerînd că 80% din cantitatea de clorbenzen hidrolizează şi că la începutul reacţiei raportul molar apă: clorbenzen este de 3:1 să se calculeze:

a) compoziţia în procente de masă a amestecului de reacţie rezultat;

b) masa soluţiei de acid clorhidric 15% obţinută din 1 125 kg clorbenzen;

c) masa de fenol de puritate 98% obţinută din 1 125 kg clorbenzen, dacă operaţiile de separare a fenolului cu această concentraţie, implică 5% pierderi.

8.5.5. În vechiul procedeu de fabricare a fenolului prin topire alcalină se încălzeşte la 300°C un amestec de benzensulfonat de sodiu şi hidroxid de sodiu 80%, rezultînd o topitură care conţine ca produs principal fenoxidul de sodiu. Prin acidularea fenoxidului de sodiu cu o soluţie apoasă de dioxid de sulf se obţine fenolul, care se purifică prin distilare.

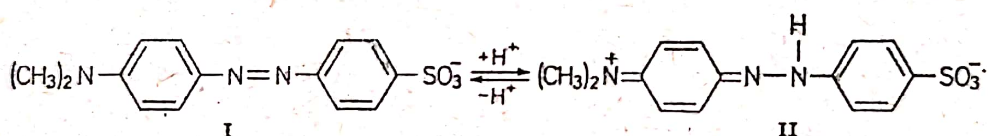
Ştiind că randamentele sînt: 95% pentru topirea alcalină, 98% pentru acidulare şi 98% pentru distilare să se calculeze:

a) masele de benzensulfonat de sodiu şi hidroxid de sodiu 80%, stoechiometric necesare pentru fabricarea unei tone de fenol (ţinînd seama de randamente);

b) masa totală de sulfit de sodiu rezultat.

8.6. REACŢIA DE DIAZOTARE

8.6.1. Colorantul azoic numit *heliantină* este folosit şi sub denumirea de metiloranj ca indicator. Schimbarea culorii se datoreşte modificării structurii sale. Astfel, în mediu neutru sau alcalin are o structură azoidă (I) şi este galben, iar în mediu acid are o structură chinoidă (II) şi este roşu



Sinteza metiloranjului comportă două etape: mai întîi se diazotează acidul sulfanilic şi apoi diazoderivatul obţinut se cuplează cu N, N-dimetilanilină.

Conform unui mod de lucru, la 173 g acid sulfanilic se folosesc 69 g azotit de sodiu şi 104 g N-N-dimetilanilină. Cuplarea efectuîndu-se în mediu de hidroxid de sodiu, rezultă sarea de sodiu a formei azoide (I). Considerînd că atît diazotarea cît şi cuplarea decurg cu un randament de 99% să se calculeze:

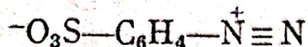
a) masa de colorant obţinută;

b) volumul unei soluţii de acid clorhidric 0,001 *n* care se consumă exclusiv pentru virajul metiloranjului, într-o operaţie de neutralizare (titrare) a unei soluţii alcaline la care s-au adăugat 0,1 g (2 picături) de soluţie de metiloranj cu concentraţia de 0,1%. Ce concluzii se pot desprinde în legătură cu acest consum de acid clorhidric, necesar virajului indicatorului?

8.6.2. Pentru sinteza colorantului „Portocaliu acid concentrat," cunoscut şi sub denumirea de β-naftoloranj şi utilizat la vopsirea lînei, poliamidelor, mătasei naturale şi pielei, o reţetă prevede ca 86,5 g acid sulfanilic să se diazoteze cu 34,5 g azotit de sodiu în prezenţa acidului clorhidric. Diazoderivatul se cuplează apoi cu β-naftolul în poziţia *1* în mediul de hidroxid

de sodiu. Lucrîndu-se conform rețetei s-au obținut 140 g colorant. Să se calculeze:

a) masa de acid clorhidric cu concentrația de 32%, în procente de masă, teoretic necesară diazotării, știind că diazoderivatul are o structură de amfion:



$^{-}O_3S—C_6H_4—\overset{+}{N}\equiv N$

b) masa de β-naftol teoretic necesară la cuplare;

c) conversia acidului sulfanilic în colorant, care are masa molară 350 $g \cdot mol^{-1}$.

8.6.3. Prin diazotarea aminelor primare alifatice cu catenă scurtă se formează cu mare probabilitate o sare de diazoniu neizolabilă, care se descompune cu formare de alcool și azot:



$$R—NH_2 + ONOH \longrightarrow R—OH + N_2 + H_2O$$

Reacția fiind cantitativă se poate folosi ca metodă de dozare a acestor amine (metoda Van Slyke).

Știind că 1,91 g amestec de *n*-propilamină și *n*-butilamină, conduc la 747,9 ml măsurați la o temperatură de 27°C și o presiune de 10^5 $N \cdot m^{-2}$ să se calculeze în procente molare compoziția amestecului de amine.

8.6.4. Colorantul „Portocaliu acid cromatabil" folosit și ca indicator sub denumirea de „Galben de alizarină R" se obține prin diazotarea *p*-nitroanilinei și cuplarea sării de diazoniu cu sarea de sodiu a acidului *o*-hidroxibenzoic (salicilat de sodiu). Cuplarea are loc în poziția *para* față de hidroxil.

Considerînd că reacțiile decurg stoechiometric, cu randamente de 100%, să se calculeze masele de *p*-nitroanilină și acid salicilic necesare preparării unui kilogram de colorant (sare de sodiu).

8.6.5. Pentru sinteza colorantului „Portocaliu solubil în grăsimi," întrebuințat la colorarea produselor petroliere, a polistirenului și la obținerea fumului colorat în pirotehnică, un mod de lucru prevede ca 93 g anilină să se dizolve într-o soluție de acid clorhidric 2*n* și apoi să se adauge o soluție de azotit de sodiu 30%. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează în continuare cu 144 g β-naftol (cuplare în poziția 1) dizolvat într-o soluție de hidroxid de sodiu 40%, obținîndu-se în final 185 g colorant. Să se calculeze:

a) volumul soluției de acid clorhidric 2*n*, necesar diazotării, dacă se lucrează cu un exces de 10%;

b) masa soluției de azotit de sodiu 30% necesar diazotării;

c) conversia anilinei în colorant.

8.7. REACȚIA DE CONDENSARE ȘI REACȚIA DE POLICONDENSARE

8.7.1. Prin condensarea aldehidei benzoice cu acetonă, în mediu alcalin, deși se lucrează cu un exces de 100% acetonă, se obține în final un amestec care conține în procente de masă 90% benziliden-acetonă și 10% dibenziliden-acetonă. Să se calculeze:

a) conversia utilă a aldehidei benzoice în benziliden-acetonă, considerînd că nu rămîne aldehidă nereacționată;

b) masa de acetonă care trebuie introdusă în reacție pentru a rezulta 146 g benziliden-acetonă.

8.7.2. Într-un procedeu de fabricare a aldehidei crotonice, acetaldehida se tratează cu o soluție de hidroxid de potasiu. Cînd conversia în aldol atinge valoarea de 50%, masa de reacție se neutralizează cu acid fosforic. Se separă apoi fosfații rezultați și acetaldehida nereacționată și se obține un amestec care conține 77% aldol, 3,5% aldehidă crotonică și restul apă. După deshidratarea aldolului, care decurge cu un randament de 95%, aldehida crotonică se separă prin distilare obținîndu-se un produs de 98% puritate. Să se calculeze:

a) randamentul de transformare a acetaldehidei în faza de formare a aldolului;

b) conversia acetaldehidei în aldehidă crotonică, ținînd seama și de deshidratarea aldolului;

c) masa de acetaldehidă necesară pentru a produce 1 000 kg aldehidă crotonică 98%.

***8.7.3.** Ținînd seama de formula de structură a polietilentereftalatului, se cere:

a) să se stabilească o relație între gradul mediu de policondensare și conținutul de carbon, exprimat în procente de masă;

b) să se calculeze diferența dintre conținuturile de carbon, exprimate în procente de masă, cînd gradul mediu de policondensare crește cu o unitate, de la 50 la 51 și de la 100 la 101. Să se interpreteze rezultatele;

c) să se calculeze valoarea maximă posibilă a conținutului de carbon, exprimat în procente de masă.

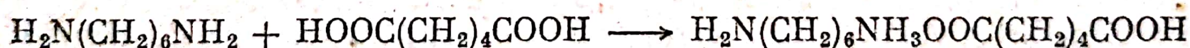
8.7.4. Într-o instalație de fabricare a poliesterului de tip terom, se obține un produs al cărui conținut în carbon și hidrogen se găsește într-un raport de mase C : H = 14,9369 : 1. Să se calculeze:

a) gradul mediu de policondensare;

b) masa molară medie;

c) masele teoretice de *p*-xilen și de etenă necesare pentru obținerea unei tone de poliester.

8.7.5. În vederea sintezei poliamidei nylon 6—6, cu o masă moleculară ridicată, se prepară mai întîi adipatul de hexametilendiamină, numit sare AH, din reacția unei soluții apoase de hexametilendiamină cu concentrația de 60% cu o soluție metanolică de acid adipic cu concentrația de 20%, conform ecuației:



$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_3OOC(CH_2)_4COOH$$

După separare, sarea AH se supune policondensării eliminîndu-se în permanență apa rezultată din reacție. Știind că într-un procedeu discontinuu se lucrează cu șarje de 2 358 kg sare AH și că produsul obținut are un grad mediu de policondensare $\bar{n} = 90$, să se calculeze:

a) masa molară medie a poliamidei;

b) masele soluțiilor de hexametilendiamină și acid adipic necesare obținerii șarjei de sare AH;

c) masa de apă ce trebuie eliminată în procesul de policondensare;

d) masa de poliamidă obținută.

Indicație: La formarea unei macromolecule de poliamidă cu $\bar{n} = 90$ se elimină 179 molecule de apă.

***8.7.6.** În procesul de fabricare a poli-ε-caproamidei, în treapta de poliadiție, se stabilește un echilibru între lactamă (monomer) și poliamidă. În anumite condiții de lucru, la echilibru, amestecul conține 10% monomer. Știind că în urma celorlalte etape de prelucrare se obține o poliamidă cu 1% monomer și cu un grad mediu de policondensare $\bar{n} = 150$ să se calculeze:

a) masa molară medie a poliamidei;

b) masa de ε-caprolactamă care trebuie prelucrată la o șarjă pentru a obține o tonă de poliamidă;

c) masa de benzen teoretic necesară pentru obținerea ε-caprolactamei calculată la punctul *b)*.

***8.7.7.** Prin policondensarea în mediu acid a fenolului cu aldehida formică într-un raport molar de 7 : 6 se obține o rășină tip novolac cu masa molară medie $\bar{M} = 1\,048$ kg·kmol^{-1}. Considerînd că datorită excesului de fenol, produsul de condensare nu conține grupări hidroximetil, să se calculeze:

a) numărul de molecule de fenol și de aldehidă formică, din care rezultă o moleculă de novolac;

b) masa de soluție de aldehidă formică 40% și masa de fenol 98,7%, necesare fabricării unui kmol de novolac, dacă excesul de fenol se separă dar nu se recuperează, iar randamentul condensării este de 100%;

c) masa de apă rezultată din policondensare.

8.8. REACȚIA DE POLIMERIZARE

8.8.1. Considerînd un randament global al reacțiilor implicate în fabricarea polimetacrilatului de metil de 80% să se calculeze:

a) cantitatea în kmol de polimetacrilat de metil cu $\bar{n} = 8\,000$ dintr-o tonă de polimer;

b) masele de acetonă, acid cianhidric și metanol necesare fabricării unei tone de polimer.

***8.8.2.** Pentru determinarea conținutului de monomer dintr-un produs rezultat prin polimerizarea metacrilatului de metil se procedează astfel: se dizolvă produsul în acid acetic, se precipită numai polimerul prin adaos de apă și se separă prin filtrare, iar în filtrat se determină monomerul prin bromurare. În acest scop se adaugă soluției de monomer un exces de soluție bromură-bromat de potasiu 0,02 *n*, acid clorhidric și după 20 de minute o soluție de iodură de potasiu. Excesul de brom neadiționat va pune în libertate din iodura de potasiu, o cantitate echivalentă de iod care se titrează cu o soluție 0,05 *n* de tiosulfat de sodiu. În paralel se efectuează o probă martor (fără produsul analizat).

Știind că pentru 0,500 g produs analizat s-au consumat 16 ml soluție de tiosulfat 0,05 *n* iar la proba martor s-au consumat 20 ml soluție de tiosulfat 0,05 *n*, să se calculeze:

a) masa de monomer care corespunde la 1 ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 *n*;

b) conținutul, în procente de masă, de monomer.


Indicație: $KBrO_3 \longleftrightarrow 3Br_2$; $Br_2 \longleftrightarrow I_2 \longleftrightarrow 2Na_2S_2O_3$

8.8.3. Pentru a stabili compoziția unui copolimer care conține metacrilat de metil și metacrilat de ciclohexil, copolimerul a fost supus analizei

elementare, găsindu-se în procente de masă 65,71% carbon, 8,76% hidrogen şi restul oxigen. Să se calculeze:

a) conţinutul în metacrilat de metil şi metacrilat de ciclohexil din copolimer, în procente de masă;

b) raportul molar metacrilat de metil: metacrilat de ciclohexil din copolimer;

c) masa de acetonă teoretic necesară fabricării unei tone de copolimer.

8.8.4. Prin copolimerizarea în emulsie a butadienei cu stirenul se obţine un elastomer care conţine 91,139% carbon. Să se calculeze:

a) raportul molar butadienă: stiren din elastomer;

b) masa de butadienă şi masa de stiren care se pot teoretic recupera dintr-o tonă de amestec al celor doi monomeri, în cazul în care copolimerizarea se opreşte la o conversie utilă de 60%, randamentul fiind de 100%.

8.8.5. Într-o instalaţie cu funcţionare continuă se supune polimerizării o soluţie apoasă de acrilonitril cu concentraţia de 8% (procente de masă) şi se obţine o suspensie care conţine polimer şi monomer într-un raport masic de 4 : 1. Prin prelucrarea suspensiei se separă atît monomerul nereacţionat, care se recirculă, cît şi polimerul. Considerînd că debitul soluţiei apoase de acrilonitril cu care se alimentează reactorul de polimerizare este de 662,5 $kg \cdot min^{-1}$ şi că poliacrilonitrilul obţinut are un grad mediu de polimerizare $\bar{n} = 800$ să se calculeze:

a) masa molară medie a polimerului;

b) conversia utilă;

c) debitul masic al polimerului obţinut.

Notă: pentru simplificare s-a făcut abstracţie de adaosul de iniţiator.

8.8.6. Melana este un copolimer format din 94% acrilonitril şi 6% acetat de vinil (procente de masă). Să se calculeze:

a) raportul molar al celor doi monomeri;

b) numărul de molecule din cei doi monomeri care intră în alcătuirea unui kmol de copolimer cu masa molară medie $\bar{M} = 50\,000\ kg \cdot mol^{-1}$;

c) masa teoretic necesară de metan, considerat ca unică sursă de carbon, pentru obţinerea unei tone de copolimer melana. Se va întocmi şi schema transformărilor care au loc.

***8.8.7.** Un copolimer ternar, denumit prescurtat *ABS* şi obţinut din acrilonitril butadienă, şi stiren conţine 8,00% azot. O probă de 5,25 g adiţionează 1,598 g brom ($A_{Br} = 79,9$). Să se calculeze:

a) raportul molar butadienă:acrilonitril:stiren;

b) masele de monomeri, necesare în cazul unei conversii de 100% pentru obţinerea a 100 kg polimer.

***8.8.8.** Într-un procedeu tehnologic de polimerizare a etenei, procesul decurge continuu într-un reactor cilindric prevăzut cu agitator la o temperatură de cca 250°C şi o presiune de cca 1 500 atm. Conversia, la o trecere a etenei prin reactor este de 8% şi rezultă un polimer cu gradul mediu de polimerizare $\bar{n} = 650$. Etena nepolimerizată este separată şi recirculată.

Ştiind că reactorul de polimerizare produce 140 $kg \cdot h^{-1}$ polietilenă şi neţinînd seama, pentru simplificare, de debitul de iniţiator, să se calculeze:

a) debitul masic de etenă recirculată;

b) raportul molar etenă proaspătă: etenă recirculată;

c) debitul volumetric de etenă la intrarea și la ieșirea din reactor, în condițiile de lucru din reactor;

d) debitul molar de polietenă produsă.

8.9. REACȚIA DE OXIDARE

8.9.1. Într-o instalație micropilot se prepară aldehidă propionică prin oxidarea *n*-propanolului cu dicromat de potasiu în prezența acidului sulfuric 96%. Aldehida formată se separă din amestecul de reacție prin distilare. Se cere să se calculeze:

a) masele teoretice de dicromat de potasiu 100% și acid sulfuric 96% necesare oxidării a 6 kg *n*-propanol la aldehidă propionică;

b) conversia utilă, dacă din 6 kg propanol s-au obținut 6 kg de distilat care conțin 58% aldehidă propionică.

8.9.2. Într-un experiment, aldehida formică s-a preparat prin oxidarea metanolului cu aer (20% oxigen, 80% azot) într-un raport molar de 2 : 1, obținîndu-se un amestec în stare gazoasă format din CH_2O, CH_3OH, H_2O, H_2 și N_2. S-a dedus că în paralel cu oxidarea metanolului a avut loc și o reacție de dehidrogenare a acestuia și că probabil o parte din hidrogen s-a oxidat cu formare de apă.

În amestecul gazos final s-au găsit 80 mol de azot și 100 mol metanol nereacționat.

Presupunînd că raportul molar metanol oxidat: metanol dehidrogenat este de 3 : 7 să se calculeze:

a) compoziția în procente molare a amestecului gazos rezultat;

b) densitatea amestecului gazos rezultat în condiții normale.

***8.9.3.** În procesul de oxidare a metanolului cu aer (20% oxigen, 80% azot) în prezența unui catalizator de argint, la o temperatură de cca 600°C, au loc mai multe reacții consecutive și paralele, produsul principal fiind aldehida formică. Știind că din reactorul de oxidare se obține un amestec în stare gazoasă, care conține, în procente molare 23,852% aldehidă formică, 2,742% metanol nereacționat, 0,617% acid formic, 0,206% dioxid de carbon, 1,850% hidrogen, 23,029% apă și 47,704% azot și că 82,764% din hidrogenul rezultat, în reacția paralelă de dehidrogenare a metanolului, se oxidează cu formare de apă, să se calculeze:

a) masa molară medie a amestecului gazos rezultat;

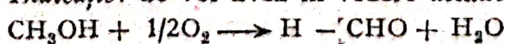
b) conversia utilă și randamentul;

c) raportul molar metanol: oxigen din amestecul inițial de metanol și aer, introdus în reacție;

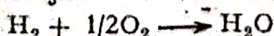
d) procentele molare de metanol transformat în aldehidă formică prin oxidare și prin dehidrogenare;

e) bilanțul de materiale pentru reactorul de oxidare, dacă debitul de alimentare cu metanol este de 8,2 kg·s^{-1}.

Indicație: Se vor avea în vedere următoarele reacții (ultimele două fiind globale):


$$CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow H-CHO + H_2O$$


$$CH_3OH \longrightarrow H-CHO + H_2$$


$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O$$


$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow H-COOH + H_2O$$


$$CH_3OH + 3/2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

***8.9.4.** Într-o instalaţie industrială, de fabricare a oxidului de etenă, cu funcţionare continuă, etena este oxidată de către oxigenul din aer, în prezenţa unui catalizator de argint, la o temperatură de 240—280°C şi o presiune de 12—14 at. În acest scop etena cu cel mult 1% impurităţi este amestecată cu aer şi cu dioxid de carbon, drept gaz inert diluant, astfel încît, în reactorul de oxidare se introduce un amestec care conţine în procente de volum 5% etenă, 6,5% oxigen, 7,5% dioxid de carbon, 81% azot şi are debitul de 1 315,18 $kg \cdot h^{-1}$. La ieşirea din reactor amestecul gazos conţine în procente de volum: 3,616% etenă, 4,571% oxigen, 8,538% dioxid de carbon, 0,904% oxid de etenă, 1,005% apă şi 81,366% azot. Ştiind că în paralel cu reacţia de formare a oxidului de etenă are loc şi o reacţie de oxidare a etenei la dioxid de carbon şi apă, să se calculeze:

a) debitul masic de etenă 100%, necesar obţinerii amestecului care se introduce în reactor;

b) rapoartele molare etenă: oxigen la intrarea şi la ieşirea din reactor;

c) conversia utilă şi randamentul în oxid de etenă;

d) debitul masic de oxid de etenă obţinut, dacă operaţiile de separare a acestuia din amestecul ieşit din reactor, decurg cu un randament de 95%;

e) bilanţul de materiale pentru reactorul de oxidare.

***8.9.5.** Pentru fabricarea *n*-dodecanolilor prin oxidarea *n*-dodecanului ($C_{12}H_{26}$) la o temperatură de 165°C cu oxigen molecular (aer) în prezenţa acidului boric, care are rolul de a bloca cea mai mare parte din alcoolii formaţi în reacţie sub formă de esteri borici rezistenţi la oxidare, rezultă un „oxidat„ care, după separarea *n*-dodecanului nereacţionat şi hidroliza esterilor borici, urmată de separarea acidului boric, conţine la un gram de substanţă 6,16 mg oxigen carboxilic, 3,20 mg oxigen esteric (organic), 71 mg oxigen hidroxilic şi 10,10 mg oxigen carbonilic. Considerînd, pentru simplificare, că toate substanţele oxigenate rezultate din oxidare au 12 atomi de carbon în moleculă şi ştiind că din 200 g *n*-dodecan oxidat s-au recuperat 124,4 g *n*-dodecan nereacţionat şi s-au obţinu t67,8 g *n*-dodecanoli, să se calculeze:

a) conversia utilă, conversia totală şi randamentul în dodecanoli;

b) compoziţia în procente de masă a amestecului de compuşi oxigenaţi;

c) masele de compuşi carbonilici, carboxilici şi esterici care însoţesc cele 67,8 g *n*-dodecanoli.

Indicaţie: prin oxidarea *n*-dodecanului rezultă un amestec de *n*-dodecanoli izomeri, *n*-dodecanone izomere şi esteri izomeri (cu formula $C_nH_{2n+1}COO\ C_mH_{2m+1}$, unde $n + m = 11$), funcţie de locul în care carbocatena este atacată de către oxigen.

***8.9.6.** Într-o instalaţie industrială de fabricare a anhidridei ftalice, *o*-xilenul este oxidat cu aer în fază gazoasă la o temperatură de 350—420°C, în prezenţa unui catalizator de oxid de vanadiu. În reactorul de oxidare se introduce în mod continuu un amestec obţinut din 1104,17 $kg \cdot h^{-1}$ vapori de *o*-xilen 96% şi 20 000 $Nm^3 \cdot h^{-1}$ aer şi rezultă o masă de reacţie gazoasă în care compuşii cu carbon se găsesc în următoarea proporţie, în procente de masă: 62,5% anhidridă ftalică, 8% anhidridă maleică, 21,5% dioxid de carbon şi 8% oxid de carbon. Să se calculeze:

a) raportul molar *o*-xilen : oxigen la intrarea în reactor, considerînd că aerul conţine 20% oxigen şi 80% azot (în volume);

b) raportul molar *o*-xilen oxidat la anhidridă ftalică: *o*-xilen oxidat la anhidridă maleică;

c) conversia utilă, considerînd o conversie totală de 100%;

d) debitul masic de anhidridă ftalică 99,7% obținută în final, dacă operațiile de separare din amestecul de reacție și de purificare prin distilare, produc pierderi de 5% (procente de masă).

Indicație: se vor considera patru reacții de oxidare: *o*-xilen ⟶ anhidridă ftalică, *o*-xilen ⟶ anhidridă maleică; *o*-xilen ⟶ dioxid de carbon, *o*-xilen ⟶ oxid de carbon.

8.10. REACȚIA DE HIDROGENARE-REDUCERE

8.10.1. Prin hidrogenarea catalitică cu hidrogen molecular a unei șarje de 282,8 kg amestec de acid oleic și acid stearic cu indicele de iod $I \cdot I_1 = 53,85$ se obține după separarea catalizatorului un produs cu indicele de iod $I \cdot I_2 = 4,47$. Știind că indicele de iod reprezintă masa în grame de iod adiționată la 100 g substanță să se calculeze:

a) compoziția în procente molare de acid oleic și acid stearic, a șarjei supuse hidrogenării;

b) concentrația în procente molare de acid oleic și acid stearic din produsul obținut;

c) masa hidrogenului consumat.

Indicație: $A_I = 126,9$.

8.10.2. În procesul de hidrogenare a fenolului la ciclohexanol, în prezența unui catalizator pe bază de nichel, are loc și o reacție de dehidrogenare a ciclohexanolului cu formare de ciclohexanonă. Știind că se lucrează cu un raport molar fenol : hidrogen de 1 : 100, că tot fenolul reacționează și că doar 2,9% (procente molare) din hidrogen se consumă, să se calculeze:

a) raportul molar ciclohexanol:ciclohexanonă din produsul obținut;

b) debitul masic de fenol și debitul volumic total, în condiții normale, de hidrogen, necesare producerii unei tone de amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă.

***8.10.3.** Un amestec format din *n*-dodecanol (12C) și *n*-dodecanonă (12C) este hidrogenat în prezență de nichel, în vederea transformării cetonei în alcool, în condiții în care alcoolul nu se reduce.

În acest scop 1 756 g amestec, cu volumul de 1,5 l se introduc într-o autoclavă cu volumul de 11,5 l, temperatura fiind de 27°C. Apoi autoclava este pusă în legătură cu o butelie cu volumul de 40 l, care conține hidrogen, sub o presiune de 40 atm la temperatura de 27°C. După ce se stabilește o presiune de echilibru, se închide robinetul de alimentare cu hidrogen, se pornește agitarea și se încălzește autoclava la 150°C. După trei ore se oprește încălzirea și agitarea și după răcirea autoclavei la 27°C se constată că presiunea din interiorul său a scăzut la 19,9 atm. Se scoate masa de reacție din autoclavă, se separă catalizatorul și pe baza unei analize se constată că o parte din cetonă nu s-a transformat în alcool. Cantitatea de oxigen din cetona netransformată care se găsește în 100 g amestec final de reacție este de 0,453 g. Se cere:

a) să se calculeze cantitățile (în moli) de *n*-dodecanonă și *n*-dodecanol din amestecul inițial;

b) să se calculeze randamentul hidrogenării.

Indicație: Se va considera că în autoclavă, după introducerea amestecului nu se găsește nici un gaz și că la 27°C presiunea vaporilor saturați de cetonă și alcool se poate neglija. În consecință, după ce se introduce hidrogenul presiunea va fi:

$$p_t = \frac{p_1 v_1 + p_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

***8.10.4.** Un procedeu industrial de fabricare a alcoolilor grași se bazează pe hidrogenarea esterilor butilici ai acizilor grași în prezența unui catalizator, pe bază de compuși ai cuprului, conform ecuației



$$R-COOC_4H_9 + 2H_2 \longrightarrow R-CH_2OH + C_4H_9OH$$

Se hidrogenează prin acest procedeu un amestec ce cuprinde dodecanoat de butil și în părți egale undecanoat de butil și tridecanoat de butil, rezultînd un amestec de alcooli care, după îndepărtarea butanolului, conține 77,4125% carbon. Admițînd că randamentul hidrogenării a fost de 100% să se calculeze:

a) concentrația în procente de masă a celor trei esteri din amestecul inițial;

b) masa de hidrogen stoechiometric necesară hidrogenării unei tone din amestecul inițial;

c) masa de butanol care se poate teoretic recupera după hidrogenarea unei tone de amestec;

d) masa de alcooli grași (C_{11}—C_{13}) care se obțin dintr-o tonă de esteri butilici.

Indicație: întrucît masele moleculare ale celor trei alcooli grași au valori relativ apropiate, pentru a obține la punctul *a)* rezultate cît mai exacte, afectate de o eroare relativă de cel mult 0,5% este necesar ca valorile parțiale calculate să aibă șase cifre semnificative. La acest punct, se vor obține rezultate finale exprimate prin numere întregi.

8.10.5. Obținerea anilinei prin reducerea nitrobenzenului cu fier în prezența unui electrolit, clorură de fier (II), decurge conform ecuației globale:



$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \longrightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

Pentru fabricarea discontinuă a anilinei prin acest procedeu, la 1 000 kg soluție de clorură de Fe (II) cu concentrația în procente de masă de 12,7% se introduc 2 486,84 kg șpan de fier cu 95% fier și 1 845 kg nitrobenzen. Știind că randamentul de transformare a nitrobenzenului în anilină este de 97% și că prin operațiile de separare prin distilare a anilinei din masa de reacție, se obține o fracțiune numită anilină pură care conține 99,5% anilină și care de fapt cuprinde doar 90% din anilina rezultată, să se calculeze:

a) masa de acid clorhidric 30%, necesară preparării electrolitului pentru o șarjă;

b) excesul de fier în procente de masă;

c) masa de anilină 99,5% obținută din 1 845 kg nitrobenzen.

8.11. CHIMIZAREA UNOR MATERII PRIME NATURALE

8.11.1. Un gaz de sondă are următoarea compoziție în procente de volum: metan 50%, etan 20%, propan 15%, butan 10%, alți alcani 5%. Considerînd că primii patru componenți dintr-o tonă de amestec, ar fi separați, fiecare în parte cu un randament de 82,2% și că după aceea ar fi transformați

metanul în acid cianhidric, etanul în oxid de etenă, propanul în izopropilbenzen şi butanul în butadienă, cu randamente de 100% să se calculeze:

a) densitatea relativă, faţă de aer, a gazului de sondă, admiţînd formal că cei 5% alţi alcani ar fi constituiţi din hexan;

b) masele de produse obţinute prin chimizarea componenţilor gazului de sondă;

c) bilanţul carbonului pentru o tonă de gaz de sondă prelucrat.

8.11.2. Considerînd că în anumite condiţii de piroliză metanul s-ar descompune integral, pe două căi şi că pe lîngă negru de fum ar rezulta un amestec de acetilenă şi hidrogen într-un raport molar de 3 : 17 să se calculeze:

a) conversia utilă a metanului în acetilenă;

b) volumul de metan, în condiţii normale, necesar obţinerii a 170 (Nm^3) hidrogen.

***8.11.3.** Prin piroliza metanului în condiţii în care se poate considera că au loc doar două reacţii paralele, cu formare de acetilenă, hidrogen şi negru de fum, se obţine un amestec de gaze, care conţine în procente molare 20% metan nereacţionat şi are masa molară medie $\overline{M} = 8{,}4$ kg . kmol^{-1}. Să se calculeze:

a) conversia utilă a metanului în acetilenă;

b) masele de acetilenă şi de negru de fum, care rezultă din 224 Nm^3 de metan.

8.11.4. Într-o instalaţie de fabricare a acidului cianhidric prin amonoxidarea metanului, se lucrează cu un raport molar metan:amoniac de 1:1,05, metanul avînd o puritate de 98%. În aceste condiţii din 59,43 Nm^3 gaz metan se obţin 54 kg acid cianhidric. Să se calculeze:

a) masa de amoniac introdusă în reacţie;

b) conversia utilă a metanului;

c) cantitatea de metan nereacţionat;

d) compoziţia în procente molare a amestecului rezultat din reacţie, dacă reacţia se realizează în prezenţa aerului, cu 20% oxigen şi 80% azot, raportul molar metan : oxigen fiind de 1 : 1,2. Se va considera că impurităţile din gazul metan sînt formate din etan, care rămîne netransformat.

8.11.5. Pentru obţinerea alcoolului metilic, un amestec de oxigen de carbon şi hidrogen, în raport molar de 1 : 2, este introdus într-o autoclavă vidată, în care se găseşte un catalizator pe bază de oxid de zinc şi oxid de crom. Se încălzeşte apoi autoclava la 200°C, temperatura fiind menţinută constantă. După atingerea echilibrului chimic se constată că presiunea este de 100 atm şi că 60% din oxidul de carbon iniţial a rămas netransformat. Să se calculeze K_p şi K_c.

***8.11.6.** Într-o instalaţie de fabricare continuă a acetilenei prin procedeul termooxidativ se obţine o masă de reacţie gazoasă care după îndepărtarea apei conţine în procente de volum: 55,2% hidrogen, 26,88% oxid de carbon, 4,48% dioxid de carbon, 4,48% metan şi 8,96% acetilenă. Totodată mai rezultă şi negru de fum (carbon) într-un raport molar acetilenă: negru de fum de 10 : 1.

Considerînd pentru simplificare (care s-a avut în vedere și la indicarea compoziției masei de reacție uscate) că metanul și oxigenul au o puritate de 100% să se calculeze:

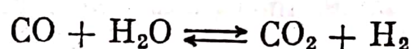
a) cantitatea (kmol) de metan din care rezultă 4,4643 kmol amestec gazos uscat;

b) conversia metanului în acetilenă;

c) raportul molar $CH_4 : O_2$ la intrarea în reactor.

Indicație: pentru rezolvarea punctului *a)* se va întocmi bilanțul carbonului, iar pentru rezolvarea punctului *c)* se va ține seama și de bilanțurile hidrogenului și oxigenului, raportate tot la 4,4643 kmol amestec gazos. Corectitudinea rezultatelor obținute se poate verifica prin întocmirea bilanțului general de masă.

***8.11.7.** Pentru a mări concentrația în hidrogen dintr-un amestec gazos care conține în procente de volum 35% oxid de carbon, 35% hidrogen, 25% azot și 5% dioxid de carbon, amestecul este supus conversiei cu abur, în vederea transformării oxidului de carbon în dioxid de carbon conform reacției:



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

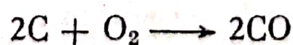
după care se separă dioxidul de carbon.
Știind că în condițiile în care se lucrează $K_p = 4{,}5$ și că în gazele rezultate din conversie, după îndepărtarea apei, concentrația oxidului de carbon în procente molare este de 3% să se calculeze:

a) concentrațiile, în procente molare ale componenților din gazele rezultate din conversie, după uscare;

b) cantitatea (kmol) de abur necesară pentru conversia unui volum de 100 Nm^3 de amestec gazos inițial.

8.11.8. Prin adiția apei la etenă, în fază gazoasă și în prezența unui catalizator se obține etanol. Știind că raportul molar inițial etenă:apă este de 1:1 și că la presiunea de lucru de 200 atm $K_p = 3{,}8889 \cdot 10^{-3}$ atm^{-1} să se calculeze conversia etenei la echilibru (se va considera că nu au loc reacții secundare și că toate substanțele sînt în stare gazoasă).

8.11.9. Prin gazeificarea unui cărbune cu aer (20% oxigen; 80% azot) și abur, se obține un amestec gazos format în procente de volum din 43,75% oxid de carbon, 31,25% hidrogen și 25% azot. Considerînd pentru simplificare că au loc numai reacțiile



$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

iar cărbunele conține 100% carbon să se calculeze:

a) masa molară medie a amestecului gazos rezultat;

b) raportul molar abur:aer;
c) bilanţul general de masă dacă se supune gazeificării o tonă de cărbune.

***8.11.10.** Un gaz de cocserie care conţine 56% hidrogen, 25% metan, 8% oxid de carbon, 4% dioxid de carbon şi 7% azot este folosit drept combustibil. Pentru ca arderea să fie completă se foloseşte un exces de aer de 10%. Se cere:

a) să se calculeze compoziţia, în procente de volum, a gazelor rezultate din combustie, după îndepărtarea apei.

Se va considera că aerul conţine 20% oxigen şi 80% azot;

b) admiţînd că arderea ar avea loc într-un recipient închis neizolat termic, să se calculeze raportul dintre presiunea iniţială şi finală dacă $T_i = 300$ K, iar după combustie $T_f = 600$ K.

9. PROBLEME RECAPITULATIVE DE CHIMIE ORGANICĂ

9.1. Prin analiza unei substanţe s-a constatat că aceasta conţine 41,29% carbon, 3,45% hidrogen, 55,26% oxigen, are masa moleculară 116 şi din punct de vedere funcţional este un acid carboxilic. Prin încălzire la 160°C din 116 g substanţă se elimină 7,2 g apă. Să se stabilească ce componenţi şi în ce procente molare se găsesc în substanţa analizată.

9.2. 18 l amestec de metan şi etan, măsuraţi la 54,6°C şi 2 atm, se trec printr-un tub de combustie, peste oxid de cupru, rezultînd 64,285 g apă. Să se calculeze, în procente de volum, compoziţia amestecului de gaze.

9.3. Prin tratarea iodurii de etilmagneziu cu o aldehidă (A) şi hidroliza produsului obţinut, rezultă o substanţă (B). Prin deshidratarea lui (B) ss formează (C) şi (D), compuşi organici care reacţionează cu acidul bromhidric conducînd la o substanţă (E). Aceasta, printr-o reacţie Würtz (cu sodiu) trece în 3,4 dimetil hexan. Să se stabilească formulele substanţelor (A)...(E) şi să se indice substanţele care prezintă izomerie geometrică sau optică.

9.4. Prin adiţia acidului hipocloros la o alchenă cu o structură simetrice. se obţine o substanţă care conţine cu 5,99% mai puţin hidrogen, faţă de alchenă. Se cere:

a) să se stabilească formula brută moleculară a alchenei şı să se indice formulele de structură ale izomerilor acesteia;

b) să se indice formulele de structură ale izomerilor optici ai substanţei rezultate prin adiţia acidului hipocloros la alchenă.

9.5. Un acid monocarboxilic saturat, care conţine 40% carbon este transformat într-un ester, care conţine cu 27,61% mai mult carbon. Ştiind că pentru esterificare s-a folosit un alcool monohidroxilic ciclic saturat care nu conţine atomi de carbon primari, să se stabilească formula de structură a esterului.

9.6. Un amestec gazos cu volumul de 10^{-4} Nm^3, care conţine o alchină A şi o alchenă B aflate în raport molar A:B = 2:3, se supune combustiei complete rezultînd $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ Nm^3 dioxid de carbon. Alchina A nu reacţionează cu sodiul. Alchena B are un atom de carbon în plus faţă de alchina A. Prin hidrogenarea alchenei B se obţine un alcan ramificat C, iar prin adiţia apei la B rezultă un compus D, care oxidat, în condiţii normale de obţinere a compuşilor carbonilici, trece în substanţa E, ce nu reacţionează cu reactivul Fehling. Să se stabilească formulele de structură ale substanţelor A, B, C, D şi E.

9.7. Pentru a stabili compoziţia unui amestec de propan şi propenă, acesta a fost amestecat cu aer, într-o proporţie care să asigure un exces pe

oxigen de 10% și a fost supus combustiei. După răcirea gazelor de ardere la 20°C s-a constatat că ele conțin în procente de volum 12,5% dioxid de carbon. Să se calculeze, în procente de volum, compoziția amestecului de propan și propenă.

Se va considera că aerul conține 20% oxigen și 80% azot.

***9.8.** Într-un experiment efectuat în vederea obținerii acetatului de etil s-a folosit alcool etilic 95% și acid acetic 98%, într-un raport molar alcool:acid de 3:1. După atingerea echilibrului s-a separat cantitativ catalizatorul și apoi masa de reacție a fost supusă distilării, obținîndu-se o fracțiune care conține în procente de masă 93% ester, 2% alcool și 5% apă. Știind că în această fracțiune se găsește 95% din esterul rezultat din reacție și că în condițiile în care s-a atins echilibrul $K_c = 4$ să se calculeze:

a) randamentul esterificării;

b) masa fracțiunii cu 93% ester, care s-a obținut din 244,9 g acid acetic 98%.

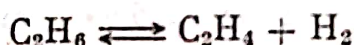
9.9. Un alcool monohidroxilic saturat aciclic, care conține 60% carbon este folosit la o esterificare. Știind că la începutul reacției raportul molar acid acetic:alcool este de 1:1 și că după separarea catalizatorului amestecul de echilibru conține în procente de masă 20% acid acetic, se cere:

a) să se stabilească formula de structură a alcoolului, ținînd seama și de faptul că prin oxidare trece într-o aldehidă;

b) să se calculeze conversia alcoolului în ester;

c) să se calculeze constanta de echilibru K_c.

9.10. Prin piroliza etanului rezultă ca produs principal etena (cca 75%), alături de hidrogen, metan, propenă și alte hidrocarburi. Considerînd pentru simplificare că ar avea loc o singură reacție și anume:



$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$$

să se stabilească o relație pentru calculul conversiei etanului în etenă, în funcție de K_p și p.

9.11. O pompă alimentează o instalație cu o soluție apoasă de alcool etilic cu concentrația de 50% (procente de masă). Știind că dacă amestecăm 50 g alcool etilic pur cu 50 g apă se obține o soluție al cărei volum este cu 4,116 cm³ mai mic față de suma volumelor alcoolului și apei luate separat, să se calculeze debitul volumic al pompei corespunzător unui debit masic de 10 $kg \cdot s^{-1}$. La temperatura de lucru densitatea alcoolului este $\rho_1 = 793,6\ kg \cdot m^{-3}$, iar densitatea apei este $\rho_2 = 999,1\ kg \cdot m^{-3}$.

Indicație: densitatea soluției de alcool 50% se va calcula din relația

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2 - \Delta V} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} - \Delta V}$$

9.12. Într-un vas închis cu volumul de 1 l se găsesc 0,2 mol dintr-un amestec de două substanțe în stare gazoasă.

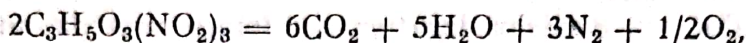
Prin încălzirea vasului în vederea producerii reacției între cele două substanțe, în momentul în care se atinge o presiune de $8,31 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$, vasul se sparge, fără ca reacția să fi avut loc.

Admițînd că are loc o destindere adiabatică a amestecului de gaze, însoțită de efectuarea unui lucru mecanic de 831 J, să se calculeze temperatura finală a amestecului. Gazele se vor considera perfecte.

Indicație: variația energiei interne este

$$\Delta U = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot \Delta T = -L.$$

9.13. Să se calculeze presiunea exercitată de gazele rezultate în momentul exploziei trinitratului de glicerină, care decurge conform ecuației



$$2C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + 1/2O_2,$$

dacă temperatura gazelor este de 2 826 K, iar densitatea trinitratului de glicerină este de 1 600 $kg \cdot m^{-3}$.

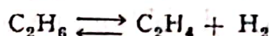
Indicație: Se va considera că volumul ocupat de gaze în momentul exploziei este egal cu volumul trinitratului de glicerină.

9.14. Prin piroliza etanului, în anumite condiții se obține un amestec gazos, care conține în procente de volum 35,48% etenă, 32,26% hidrogen, precum și metan și etan. Să se calculeze:

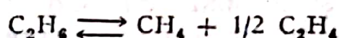
a) concentrația metanului și concentrația etanului din amestec (în procente de volum);

b) conversia utilă în etenă.

Indicație: se va considera că au loc două reacții în paralel:



$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

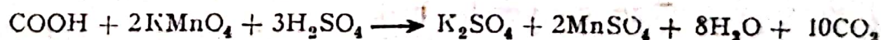


$$C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + 1/2\ C_2H_4$$

***9.15.** Pentru analiza unui amestec format din acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă și oxalat acid de sodiu, se cîntăresc două probe, fiecare cu masa de 0,5 g și se dizolvă în apă.

Una din ele este titrată cu 28,82 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,2 *m*, iar cealaltă este titrată cu 83,53 ml soluție de permanganat de potasiu 0,1 *n*, în prezența acidului sulfuric. Să se calculeze compoziția în procente de masă a amestecului analizat, considerînd că ar putea conține și o impuritate, inertă însă față de soluțiile cu care se fac cele două titrări.

Indicație:



$$5\ \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

***9.16.** Gazele calde rezultate dintr-o combustie conțin în procente molare 28,07% dioxid de carbon, 3,51% azot, 15,79% oxigen și 52,63% apă (vapori). Știind că ele provin din arderea unui amestec de metan, etenă, hidrogen și azot într-un volum dublu de oxigen față de volumul amestecului, să se calculeze:

a) densitatea, în condiții normale, a gazelor rezultate din combustie;

b) compoziția în procente molare a amestecului de metan, etenă, hidrogen și azot;

c) excesul de oxigen în procente, față de volumul teoretic necesar arderii.

***9.17.** În cadrul analizei unei grăsimi s-au efectuat următoarele determinări:

— pentru neutralizarea acizilor liberi, considerați saturați, o probă de grăsime cu masa de 2,603 g s-a titrat cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *n*, consumîndu-se 3,5 ml;

— pentru saponificarea grăsimii, la o probă cu masa de 1,115 g s-au adăugat 10 ml soluție de hidroxid de sodiu 1,5 *n* și 10 ml etanol, ca solvent, amestecul fiind încălzit la fierbere timp de o oră.

După răcire, excesul de hidroxid de sodiu a fost neutralizat cu 11,1 ml soluție de acid clorhidric 1 *n*.

— pentru dozarea dublelor legături s-a folosit metoda adiției iodului, constatîndu-se că la 0,5272 g grăsime se adiționează 0,15 g iod.

Se cere:

a) să se calculeze conținutul, în procente de masă, de acizi liberi din grăsime, considerînd că amestecul lor are o masă molară medie $\overline{M} = 267\ kg \cdot kmol^{-1}$;

b) să se calculeze masa molară medie a gliceridelor din grăsime;

c) să se stabilească raportul molar al acizilor din care provin gliceridele grăsimii, știind că aceștia pot fi: acid palmitic, acid stearic, acid oleic.

***9.18.** Într-unul din procedeele continue, aplicate industrial, pentru obținerea acrilonitrilului prin amonoxidare se introduce în reactor, care conține un strat fix de catalizator pe bază de oxizi de molibden, vanadiu și bismut, un amestec format din propenă, amoniac, aer și apă-vapori, în raport molar de 1:1:7,5:15, procesul avînd loc la cca 500°C. Gazele de reacție, care conțin acrilonitril, reactanți netransformați și produse secundare (acetonitril, acid cianhidric, compuși carbonilici și carboxilici, azot, apă și dioxid de carbon) se răcesc și se spală cu acid sulfuric pentru recuperarea amoniacului sub formă de sulfat de amoniu. Apoi, printr-o primă distilare, în care se separă 90% din acidul cianhidric, se obține acrilonitrilul brut, care conține în procente de masă 90% acrilonitril, 5% acetonitril, 1% acid cianhidric, 3% apă și 1% alte produse de reacție. Prin continuarea purificării se obține acrilonitrilul de puritate 99,6%. Știind că dintr-o tonă de propenă se obțin 950,2 kg acrilonitril 99,6% se cere:

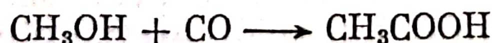
a) să se scrie ecuațiile reacțiilor globale de formare a acidului cianhidric, a acetonitrilului și a dioxidului de carbon;

b) să se calculeze masele de propenă, amoniac, aer și apă necesare pentru producerea unei tone de acrilonitril 99,6% (consumuri specifice);

c) să se calculeze conversia utilă;

d) să se calculeze masele de acid cianhidric și acetonitril care se formează la producerea unei tone de acrilonitril 99,6%.

9.19. Un procedeu modern de fabricare a acidului acetic se bazează pe carbonilarea metanolului, care decurge conform ecuației globale



$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

la o temperatură de 200—230°C, o presiune de 20—28 atm și în prezența unui catalizator pe bază de rodiu. Știind că 98% din cantitatea de metanol și 90% din cantitatea de oxid de carbon se transformă în acid acetic, care se obține, după purificare, cu o concentrație de 99,9% să se calculeze:

a) raportul molar metanol: oxid de carbon la începutul reacției;

b) compoziția, în procente molare, a amestecului rezultat din reacție;

c) masele de metanol și oxid de carbon necesare fabricării unei tone de acid acetic 99,9% (consumuri specifice).

***9.20.** Un brevet de fabricare a unui detergent prevede următoarele operații: se alchilează 65 kg benzen cu 31 kg dodecanoli secundari în prezența a 65 kg acid sulfuric 100%. În continuare, se îndepărtează benzenul nereacționat și se adaugă 100 kg acid sulfuric cu 20% trioxid de sulf, care sulfonează alchilatul, format numai din monododecilbenzen și sulfatează alcoolul nereacționat. Prin diluarea masei de reacție se separă două straturi și astfel se poate îndepărta cea mai mare parte din acidul sulfuric, sub forma unei soluții cu concentrația de 65%.

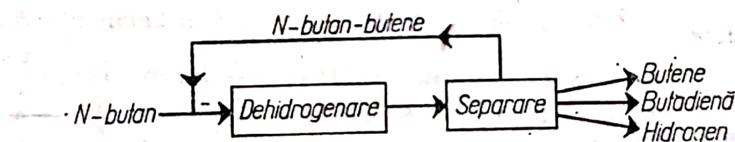
Urmează operația de neutralizare pînă la $pH = 7$ a stratului care conține amestecul de acid dodecilbenzensulfonic, sulfat acid de dodecilbenzen și acid sulfuric cu 100 kg soluție de hidroxid de sodiu 20%. Din masa neutră rezultată, se separă prin extracție 6,578 kg dodecilbenzen (nesulfonat) și după îndepărtarea apei se obțin 71 kg produs final (detergent), care conține dodecilbenzensulfonat de sodiu, dodecilsulfat de sodiu și 36% (în procente de masă) sulfat de sodiu. Considerînd că după sulfonare-sulfatare nu rămîne alcool nereacționat, să se calculeze:

a) concentrația, în procente de masă, de dodecilbenzensulfonat de dodiu și dodecilsulfat de sodiu din produsul final;

b) masa de benzen recuperat;

c) masa de apă care trebuie adăugată după faza de sulfonare-sulfatare, pentru a permite formarea și separarea unui strat de acid sulfuric cu concentrația de 65%.

***9.21.** Într-o instalație cu funcționare continuă de dehidrogenare catalitică a *n*-butanului, la o temperatură de 600°C se realizează o serie de operații, care pot fi reprezentate prin următoarea schemă simplificată:



Considerînd că în reactorul de dehidrogenare se introduce *n*-butan proaspăt cu un debit de 100 $kg \cdot min^{-1}$ și un amestec recirculat de *n*-butan și butene, că tot butanul proaspăt este dehidrogenat la butene și butadienă și că din reactor iese un amestec care conține butene, butadienă, 1,076% hidrogen, 45,488% *n*-butan (în procente de masă) și are debitul de 512,5 $kg \cdot min^{-1}$, să se calculeze:

a) compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene care se recirculă;

b) compoziția în procente de masă a amestecului de *n*-butan și butene, care se introduce în reactor;

c) debitele masice de butadienă și butene ieșite din instalație;

d) conversia utilă în butadienă;

e) masa molară medie a amestecului de gaze care ies din reactor;

f) raportul dintre presiunea finală și presiunea inițială a gazelor din reactor, dacă s-ar lucra discontinuu, masa șarjei fiind de 512,5 kg. Ce concluzii se pot desprinde în legătură cu presiunea la care trebuie efectuată dehidrogenarea?

RĂSPUNSURI LA PROBLEME

1. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE SUBSTANȚELOR ANORGANICE

1.2. $A = 197$; $Z = 79$. Conductibilitatea electrică are valoare foarte ridicată, pentru că banda de valență este semiocupată cu electroni.

1.3. $Z_3 = 27$; $10a + 4 - 40 - a = 27$; $a = 7$; $Z_1 = 74$; $Z_2 = 47$. W are punctul de topire maxim, iar Ag are conductibilitatea cea mai mare.

1.4. O^{+2}; O_2^{2-}; O^{2-} și O^{-2}.

1.5. SO_2, H_2SO_3, HSO_3^{-1}.

1.7. Covalența maximă pentru atomul de azot este 4, ținînd cont de orbitalii de valență.

1.8. $MnSO_4 + 2NaNO_3 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4 + 2NaNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$.

1.10. 5. Cr^{+3}; 10. Cr^{+6}.

1.13. $6{,}66 = \dfrac{100(2n + 2)}{14n + 16}$; $n = 1$; CH_3COOH. $C^{-4} \longrightarrow C^{-1} \longrightarrow C^{+1} \longrightarrow C^{+3}$;

$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH$.

1.14. *a)* Soluția de H_2SO_4 oleum conține $8 + 2{,}45$ g $H_2SO_4 = 10{,}45$ g. Din relația $\dfrac{10{,}45}{2 \cdot 98} = \dfrac{0{,}639}{A}$, rezultă $A = 12$. $m_{H_2O} = m_{soluție} - m_{H_2SO_4} + m_{H_2O}$ ce reacționează cu SO_3:

$m_{H_2O} = 10{,}9$ g.

1.15. $a = FeS_2$; $b = Fe_2O_3$; $d = FeCl_3$; $e = Fe(SCN)_3$; $f = FeCl_2$; $y = Fe$; $m_{Fe} = 0{,}05$ moli $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ 0,05 moli $FeCl_2$; $m_{H_2O} = 93{,}65$ g; $m_{HCl} = 3{,}65$ g; $C_{HCl} = 3{,}75\%$.

1.16. *a)* N_2O_5; *b)* existența electronilor necuplați.

1.17. Din regula echivalenților se determină că metalul este Be; $BeCl_2$ legătură covalentă nepolară; hibridizare *sp*; $X_B > X_{Be} > X_{Li}$; $I_{Be} > I_B > I_{Li}$.

1.19. $m = CuCO_3$; $d = CO_2$; $b = CuO$; $a = Cu$; $g = HNO_3$; $f = Cu(NO_3)_2$; $e = Cu(OH)_2$.

1.20. $X = Li$; $Y = O_2$; $Z = N_2$.

1.21. Pentru elementul cu caracter mai slab electronegativ se notează masa atomică A și valența n, iar pentru elementul mai electronegativ masa atomică va fi $A + 1$ și valența $n - 1$. Se rezolvă sistemul:

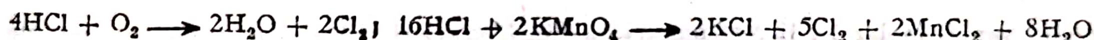
$$\begin{cases} 7{,}353\,(2A + 2n) = 100\,(2n - 1) \\ \dfrac{A + 1}{n - 1} = 16. \end{cases} \qquad PH_3;\ H_2S.$$

1.22. Se notează x = moli H_2 și y = moli Cl_2, a = moli H_2 transformați. La sfîrșitul reacției amestecul final conține $y - a + x - z \Rightarrow z + v$ moli, iar procentul de HCl va fi dat de relația

$$40 = \frac{100 \cdot 2a}{x + y}, \text{ și procentul de hidrogen } \frac{2\,(x - a)}{2x} = \frac{20}{100}.$$

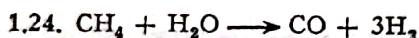
Folosind cele 2 relații se determină compoziția volumică a hidrogenului $\dfrac{x}{x + y} \times$ $\times\ 100 = 25\%$.

1.23. Hidrogenul se află în exces. Amestecul final participă la reacția cu Fe; deci 1 kmol H_2 corespunde la 2 kmoli de HCl ce s-au format dintr-un kmol Cl_2 = 40% Cl_2.

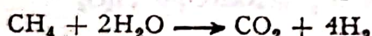


$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Cl_2; \quad 16HCl + 2KMnO_4 \longrightarrow 2KCl + 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

1.24.



$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$



$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$$

În prima reacție s-au transformat 15,4 l CH_4 și au rezultat 46,2 l H_2. În a doua reacție s-au transformat 6,9 l CH_4 și au rezultat 27,6 l H_2. $\eta = \dfrac{15{,}4}{22{,}3} \cdot 100 = 69{,}05\%$.

1.25. *a)* Se notează cu υ, numărul total de moli de CH_4. Numărul de moli se participă la cele 2 transformări este $\dfrac{5}{8}\,\upsilon$, deci restul $\dfrac{3}{8}\,\upsilon$ produce o presiune în recipient de 4,6125 atm. Aplicînd legea generală $P \cdot V = \dfrac{3}{8}\,\upsilon RT$ se determină $\upsilon = 500$ moli CH_4. În prima transformare participă 125 moli și în transformarea a doua participă 187,5 moli. $6\,CH_4 + 11\,O_2 \longrightarrow 2CO + 4\,CO_2 + 12\,H_2O$. Numărul total de moli din amestec: $\dfrac{125 \cdot 2}{6}$ moli CO; $\dfrac{125 \cdot 4}{6}$ moli CO_2 și $\dfrac{125 \cdot 11 \cdot 4}{6}$ moli N_2 = $\dfrac{6\,250}{6}$ moli.

$$\overline{M} = \frac{250 \cdot 28 + 500 \cdot 44 + 5500 \cdot 28}{6\,250} = 29{,}28$$

b) H_2O are caracter amfoter și poate reacționa cu oxizi bazici și cu oxizi acizi.

1.26. La anod s-au depus 10 echivalenți de hidrogen și atunci la catod se depun 70 g metal. Un echivalent de metal = 7 g, deci metalul este litiul; LiH legătură ionică. LiH are caracter reducător.

1.27. *a)* $\dfrac{E_1}{8} = \dfrac{100 - 22{,}2}{22(2)}$; $E_1 = 28$; $E_2 = 18,(6)$. $m = 1{,}5\,n$. $n = 2$; $m = 3$. $E_1 = \dfrac{A}{2}$ $A = 56$; metalul este Fe. *c)* Fericianura de K este paramagnetică datorită electronului necuplat.

1.28. 17,92 l.

1.29. *a*) 1,45; *b*) 71,4% Fe; 28,6% O; *c*) 76,53 l H_2; *d*) 25,2 ml H_2O.

1.30. x = moli Fe_2O_3; y = moli CaO; z = moli MgO. $x:y:z = 1:2:3$.

1.31. Dacă se notează cu x masa de cupru inițial, masa oxigenului va fi $\frac{x \cdot a}{100}$ g; masa de cupru ce reacționează va fi $\frac{2 \cdot 64 \cdot x \cdot a}{100 \cdot 32} = \frac{1}{25} \cdot x \cdot a$. *a*) Procentul de cupru oxidat $P = 4\,a$.

$a = \frac{100}{4} = 25\%$; *b*) $80 = 4\,a$; $a = 20\%$.

1.32. Dacă nu se solubilizează reziduul metalic înseamnă că un metal este inactiv, deci 5,76 g reprezintă metalul inactiv și 5,6 g reprezintă masa metalului activ. Din relațiile:

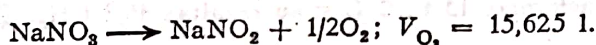
$5{,}76\,(16 + A) = 7{,}2\,A$ și $5{,}6\,(16 + A') = 7{,}2\,A'$, rezultă că cei doi oxizi sînt CuO, FeO.

1.33. Y este HgO; moli HgO = 21 : 11,2 = 1,875.

1.34. K.

1.37. 36 g SO_3; 4,5 g H_2O reacționează cu 20 g SO_3; final (220,5 + 24,5) g H_2SO_4 pur, 16 g SO_3; raport molar 1 ; 12,5 oleum 6,13% SO_3 liber.

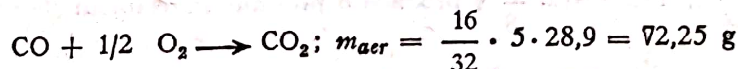
1.38. $\eta = \frac{62{,}5}{70} \cdot 100 = 89{,}3\%$; $2\ NO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O_2$



$$NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + 1/2O_2;\ V_{O_2} = 15{,}625\ l.$$

1.39. $4\ C + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO + 2\ CO_2$ $V_{aer} = 5\,880\ m^3$; $m = 7\,586{,}25$ kg.

1.40. $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$. Formîndu-se 2 moli $CaCO_3$ înseamnă că amestecul conține 2 moli CO_2 și 1 mol CO (33,3%).



$$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2;\ m_{aer} = \frac{16}{32} \cdot 5 \cdot 28{,}9 = 72{,}25\ g$$

1.41. x = moli CO_2; y = moli CO. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 10 \\ x + y + \left(10 - \frac{y}{2}\right) = 17 \end{cases} \qquad \begin{cases} y = 6\ (60\%) \\ x = 4 \end{cases}$$

$$\rho = \frac{\overline{M}}{22{,}4};\quad \overline{M} = \frac{6 \cdot 28 + 4 \cdot 44}{10} = 34{,}4;\ \rho = 1{,}5357\ g/l.$$

1.43. Compusul SO_3; $\eta = \frac{2a \cdot 80}{233a} \cdot 100 = 68{,}669\%$.

1.44. X = Ca; $c = H_2O$; $m = H_2$; $n = Na_2CO_3$; $a = O_2$; $d = NH_3$; $p = CaCO_3$. Electroliza în topitură demonstrează caracterul de legătură ionică.

1.45. NaOH : KOH = 0,285.

1.46. 6,175 g.

1.48. 24 g Fe_2O_3.

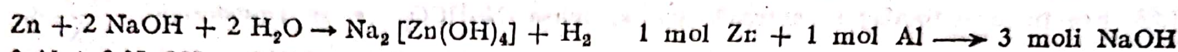
1.49. 93,3% Fe (fontă).

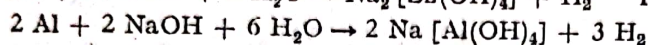
1.50. Reziduu este Cu.

$$\begin{cases} \frac{3}{2}x + y = 0,35 \\ 27x + 65y = 28,7 \end{cases} \qquad Al : Cu : Zn = 1 : 2 : 4$$

1.52. *a)* 4 g = 0,1 moli; $M = 40 \longrightarrow NaOH$; *b)* $m_{HCl\ soluție} \backsim 3,52$ g.

1.53. Se ține cont să soluția nou formată este: $200 + x$ g Na $- \frac{x}{23}$ g H_2; $x_{Na} = \frac{2300}{78}$ g.


$Zn + 2\,NaOH + 2\,H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$ 1 mol Zn + 1 mol Al $\longrightarrow$ 3 moli NaOH


$2\,Al + 2\,NaOH + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Na[Al(OH)_4] + 3\,H_2$

$m_{sol.NaOH} = 228,2$ g; $m_{NaOH} = 91,826$ g; $m_{aliaj} \sim 70$ g.

1.54. Din legea echivalenților rezultă $Al(OH)_3$; reacția cu HCl și cu NaOH.

1.55. $H_2S_2O_3$, acid tiosulfuric.

1.56. Cu : Mg = 1 : 1,5.

1.58. $C_m = 0,05$ molar.

1.59. Raportul de masă = 3 : 1; $V = 16,8$ l clor.

1.60. $m_{HA} = 31,5$ g; 1 $E = 63$; HNO_3; Reacții cu S, C, H_2S.

1.61. Se determină V_{NaOH} în exces folosind legea echivalenților: $\frac{E_{HCl}}{E_{NaOH}} = \frac{V_1\,T_{HCl}}{V_2\,T_{NaOH}}$;

$T = \frac{n \cdot E}{1000} \cdot V_2 = 15$ ml, deci V_{NaOH} ce reacționează cu SO_3 este 25 ml; $m_{SO_3} = 0,02$ g;

$m_S = 0,008$ g; $Cp\% = 0,4$.

1.62. Cantitatea totală de $H_2SO_4 = 392$ kg; $392 = 100 + \frac{80\,S_1}{100}$; $S_1 = 365$ kg; cantitatea de soluție = 965 kg; $Cp = \frac{39200}{965} = 40,62\ \%$

1.63. $n_{HNO_3} = 0,5$ moli; $m_{NaNO_3} = 42,5$ g; $m_{H_2O} = 9 + 168,5 = 177,5$ g; masă de sare necesară formării unei soluții saturate: $\frac{100}{177,5} = \frac{85}{t}$; $t = 150,875$ g $NaNO_3$.

Masa sării adăugată = 150,875 − 42,5 = 108,375 g.

1.64. Determinarea excesului de $AgNO_3$ din legea echivalenților:

$$\frac{E_{AgNO_3}}{E_{NH_4SCN}} = \frac{m_{AgNO_3}}{m_{NH_4SCN}} = \frac{V_1 \cdot T_1}{V_2 \cdot T_2}; \quad V_1 = 10,2\ cm^3$$

$AgNO_3$ ce reacționează cu NaCl = 20 − 10,2 = 9,8 cm³ = V_2.

$$\frac{E_{NaCl}}{E_{AgNO_3}} = \frac{m}{V_3 \cdot T_1}; \qquad m_{NaCl} = \frac{58,5 \cdot 9,8}{10^4}\ g$$

$$m_{NaCl}\ \text{din balon} = \frac{250 \cdot 58,5 \cdot 9,8}{10^5};$$

$$C_{NaCl} = \frac{1,43325 \cdot 1000}{5} = 286,65\ g/l; \quad m = n = \frac{286,65}{58,5} \sim 4,9$$

1.66. Se notează masa impurităților cu x și se determină valoarea din relația $\frac{100}{48,26} = \frac{184 + x}{2 \cdot 44 + \frac{x}{2}}$; $x = 45,885$ g; $\frac{229,885}{100} = \frac{184}{p}$; $p = 80,03\%$.

1.67. Neutralizarea în prezența fenolftaleinei duce la determinarea masei x_1 de $Na_2CO_3 = \frac{106 \cdot 6}{1000} \cdot 10 = 6,36$ g; V_{HCl} ce neutralizează $x_1 = 12$ ml, deci pentru $NaHCO_3$, $V_{HCl} = 1$ ml; $x_{NaHCO_3} = 0,84$ g. $Cp_{NaHCO_3} = 11,7\%$.

1.68. Reacția nu-i totală; se notează cu x, masa $NaHCO_3$ ce se transformă. $\frac{106x}{2 \cdot 84} + 168 - x + 32 = 169$; $x = 84$. Amestecul final $= 84$ g $NaHCO_3$ (49,7%); 53 g Na_2CO_3 31,4%) și 32 g impurități (18,9%).

1.69. $V_{HCl} = 100$ ml; 0,143 m NaCl.

1.70. Se calculează randamentul reacției: $n = \frac{80}{106}$; $V_{CO_2} = 11,2 \cdot \frac{80}{106}$; $m_{NaOH} = \frac{3\,200}{106}$;

$m_{Na_2CO_3} = 40$ g; $m_{H_2O} = \frac{720}{106}$ g; $m_{soluției} = \left(240 + \frac{720}{106}\right) + 40 + \left(60 - \frac{3\,200}{106}\right)$

$C_p\% = 12,634\%$.

1.71. a g H_2SO_4 40% conțin 0,4 a g H_2SO_4 concentrat, care vor reacționa cu 0,138 a g NH_3 Rezultă 0,538 a g $(NH_4)_2SO_4$. Apă în soluție 0,6 a g + 0,552 a g (bază). Total 1,69 a g soluție, concentrație 31,81% .

1.72. *a)* $\frac{E_H}{E_x} = \frac{\% \cdot H}{\% \ X}$; $\frac{E_x}{E_M} = \frac{Y \cdot H}{\% \ M}$; $E_M = 23$; M = sodiu; X = sulf

$c = H_2S$; $i = Na_2S$; $k = Na_2SO_4$; $e = H_2$; $d = Cl_2$; $g = NaHS$;
$f = NaOH$; $e = SO_2$; $a = FeS$; $b = FeCl_2$; $k = H_2SO_4$.

b) $H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$,; 0,5 moli H_2S; $V = 580$ ml sol.

c) NaHS : 41,07 % Na; 1,78 % H; 57,15% S.

1.73 $Na_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2S$; $Na_2S + 2H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + S + SO_2 + 2H_2O$
9,6 g S $\longrightarrow$ 0,3 moli $\longrightarrow$ 0,3 moli SO_2; 0,1 moli H_2S; 0,4 moli Na_2S; 75%

1.74. În 100 g amestec se găsesc 6,98 g H, restul C și S; notînd x = nr. moli de H_2S, y = nr. moli de C_2H_2 : 6,98 $(34x + 26y) = 100$ $(2x + 2y)$ și respectiv 93,02 $(34x + 26y) = 100$. $(32x + 24y)$; $x = 1$, $y = 2$; raport 1 : 2.

1.75. $\frac{E_S}{E_{Cu}} = \frac{20}{80}$ $E_{Cu} = 64 \rightarrow$ valența 1; Cu_2S. $Cu_2S + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2$

1.76. $NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + \frac{1}{2} O_2$; $8,5 - x + 1,5 + \frac{69x}{85} = 8,572$; $x = 7,586$, $\eta = 89,25\%$; $2NO_2 + 2NaOH \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$; $Na\overset{+5}{N}O_3$ = oxidant.

1.77. Se calculează 0,2 E de bază ce vor neutraliza 0,2 E_{acid}. $M_{acid} = 100,5$; $HClO_4$; $2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$

1.78. KCl, $CaCl_2$. Higroscopicitatea $CaCl_2$ se datorează presiunii de vapori a sării, mai mică decît presiunea vaporilor de apă.

1.80. Substanţa $B = H_2O$; deci una din săruri este acidă şi un mol de apă se va obţine din 2 moli sare; $M = 84$. Sarea nu poate fi decît $NaHCO_3$. Natura radicalului acid se poate determina şi din datele obţinute la descompunerea celeilalte sări. $NaHCO_3$; $MgCO_3$.

2. TERMODINAMICA CHIMICĂ

2.1. INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA CHIMICĂ

2.1.1. *a)* Datorită acumulării permanente a dioxidului de carbon în atmosfera terestră planeta se încălzeşte ca o seră, deoarece se creează „un ecran" care permite radiaţiilor solare să pătrundă dar mai puţin sau aproape deloc să iasă radiaţiile reflectate de suprafaţa Pămîntului.

b) $Q = 284 \cdot 10^{11}$ moli $\cdot$ 392,2 kJ $\cdot$ mol^{-1} $\approx$ 111 $\cdot$ 10^{14} kJ.

2.1.2. $$\frac{m_1}{\Delta m} = \frac{7 \cdot 10^{15}\ \text{kg}}{3 \cdot 10^{12}\ \text{kg}} = 2,(3) \cdot 10^3\ \text{ani};$$

$$\frac{m_2}{\Delta m} = \frac{392,85 \cdot 10^9\ \text{kg}}{3 \cdot 10^{12}\ \text{kg}} = 0,13\ \text{ani} = 47\ \text{zile}$$

După toate probabilităţile cifrele rezultate din calcul nu pot fi adevărate. În primul rînd nu pot fi evaluate exact rezervele iar în al doilea rînd consumul de materiale combustibile diferă de la un an la altul.

2.1.3. *a)* $C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 = nCO_2 + (n+1) H_2O$

$$\text{Pentru } n = 1,\ CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 = nCO_2 + (n-1) H_2O$$

$$\text{Pentru } n = 2,\ C_2H_2 + 5/2\ O_2 = 2CO_2 + H_2O$$

$$C + O_2 = CO_2 \text{ (pentru antracit şi huilă).}$$

b) 213 kcal $\cdot$ mol^{-1} pentru CH_4, 313,6 kcal $\cdot$ mol^{-1} pentru C_2H_2, 36,5 $\cdot$ 10^6 J $\cdot$ kg^{-1} pentru antracit, iar pentru huilă 33,5 $\cdot$ 10^6 J $\cdot$ kg^{-1}.

c) Huilă, antracit, acetilenă şi metan.

2.1.4. Sistemul este o porţiune de substanţă, iar faza o porţiune dintr-un sistem. Considerînd sistemul şi faza ca fiind mulţimi şi notîndu-le cu A respectiv cu B, între ele va exista relaţia de incluziune $B \subset A$. Grafic, mulţimea ce reprezintă faza o figurăm printr-un cerc mai mic. Ea este inclusă în mulţimea ce reprezintă sistemul, figurată printr-un cerc mai mare, concentric cu primul.

2.1.5. Intersecţia conduce la o fază iar reuniunea la un sistem, care practic s-ar putea realiza amestecînd sistemul bifazic cu cel trifazic.

2.1.8. 26 602,065 kJ $\cdot$ kg^{-1}.

2.1.9. 84 285 kJ $\cdot$ m^{-3}.

2.1.10. metan/hidrogen = 0,375.

2.1.12 *a*) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$; $CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$

$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$; $C_2H_2 + 5/2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$

b) Sînt endoterme prima și a treia reacție, iar a doua, a patra și ultima sînt exoterne.

c) 900°C, 2 500°C și 3 000°C.

2.1.13. *a*) FeS. *b*) Fe/S = 1,75. *c*) Raportul rezultă din reacția de combinare și dacă el nu se respectă, atunci unul din cele două elemente va rămine în exces. *d*) $Q_1 \ll Q_2$. *e*) Fiindcă nu s-au amestecat 56 g Fe cu 32 g S.

2.1.14. *a*) Deoarece reacția este puternic endotermă, paharul rămîne fixat de plăcuță prin intermediul unei pojghițe de gheață.

b) $Ba(OH)_{2(aq)} + 2NH_4SCN_{(aq)} \longrightarrow Ba(SCN)_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 2NH_{3(g)} - Q$

c) 17,92 l NH_3.

2.2. CĂLDURA DE REACȚIE

2.2.1. Ecuația stoechiometrică justifică conservarea masei. Orice ecuație chimică poate fi transformată în ecuație stoechiometrică utilizînd masele moleculare și atomice corespunzătoate. Într-o reacție chimică se conservă masa, iar într-o reacție nucleară se conservă atît masa cît și sarcina

2.2.2. *a*) Sistemul pierde energie. *b*) $\Delta U' = -19{,}019 - 0{,}3135 = -19{,}334$ kJ. *c*) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, $2 \cdot 2 + 32 = 2 \cdot 18$ și $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + Q'$.

2.2.3. $\Delta H_1 = -706{,}25$ kJ și $\Delta H_2 = -17{,}66$ kJ.

2.2.4. La volum constant, căldura absorbită de sistem servește exclusiv la creșterea energiei sale interne și deci $Q_v = \Delta U$ iar $Q_p = \Delta H$.

2.2.5. Exotermă. Endotermă. Deoarece sistemele au tendința de a trece în stări de energie minimă.

2.2.6. *a*) Prima este exotermă iar a doua endotermă. *b*) Da, există. În primul rînd diferă entapiile de reacție.

2.2.7. În prima etapă rezultă monoxid de carbon care apoi arde. Gazele fierbinți în care predomină monoxidul de carbon încălzesc progresiv de jos în sus încărcătura cuptorului și-n același timp constitue un agent reducător fierbinte

2.2.8. Mai mare decît unu.

2.2.9. *a*) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} - Q$. *b*) 16 403,25 kJ. *c*) „Gazul de sinteză" este un amestec format din CO și H_2 iar în „gazul de baltă" predomină metanul.

2.2.11. O substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este mai mică. Din cei 4 dioxizi enumerați, cel mai stabil este SiO_2. Prin convenție entalpia unui element se consideră zero. Există excepții în funcție de starea de agregare a elementului respectiv. Astfel, de exemplu în timp ce entalpia standard de formare a bromului lichid este egală cu zero, entapia de formă a bromului gazos este diferită de zero. Așa stau lucrurile și în cazul elementului carbon, iod etc.

2.2.12. Primele două reacții.

2.2.13. 3906,21 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.14. *a)* + 104,918 $kJ \cdot mol^{-1}$. *b)* + 43,9736 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.16 Aproximativ 35 781,919 $kJ \cdot m^{-3}$.

2.2.17. Aproximativ 688 · 10^3 $cal \cdot mol^{-1}$, 30 714 $kcal \cdot m^{-3}$, 12,8 · 10^7 $J \cdot m^{-3}$.

2.2.18. + 48,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ şi + 243,36 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.19. *a)* $3\ C_6H_{10} \longrightarrow 2\ C_6H_{12} + C_6H_6$. *b)* Trebuie arătat că $3\ \Delta H_1 > 2\ \Delta H_2 + \Delta H_2$.

2.2.20. 358,644 – 208,164 = 150,48 $kJ \cdot mol^{-1}$. (Diferenţa reprezintă de fapt energia de stabilizare.)

2.2.21. $\Delta H_2 = -$ 98,188 $kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_3 = -$ 12,273 kJ. Reprezentarea schematică reprezintă de fapt un triunghi ale cărui vîrfuri sînt sulful, dioxidul şi trioxidul.

2.2.22. $\Delta H_2 = -$ 56,472 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.23. Pentru reacţii reversibile.

2.2.24. $\Delta H = -$ 97,979 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.25. $\Delta H = -$ 124,105 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.27. $\Delta H = -$ 339,3 kJ.

2.2.28. 40,55 $kJ \cdot mol^{-1}$ şi respectiv – 40,55 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.29. $\Delta H = -$ 4 159,18 $kJ \cdot mol^{-1}$ şi $\Delta U = -$ 4 150,46 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.31. Δt = 9,16°C şi – 11,454 kJ.

2.2.32. t = 29,88°C, $\Delta H^0_{f\,HO^-(aq)} = -$ 233,57 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.33. *a)* 418 kJ. *b)* 270 g $Ca(OH)_2$ (3,64 moli); *c)* aproximativ 10,3 moli.

2.2.34. $t_1 = -$ 0,186°C şi $t_2 = -$ 0,0186°C.

2.2.35. $M_n = 60$.

2.2.36. *a)* 413,82 $kJ \cdot mol^{-1}$. *b)* Da.

2.2.37. 334,44 $kJ \cdot mol^{-1}$, 606,1 $kJ \cdot mol^{-1}$ şi 810,92 $kJ \cdot mol^{-1}$. Cu cît energia de legătură este mai mare, cu atît legătura respectivă este mai puternică.

2.2.38. $\Delta H = -$ 125,4 $kJ \cdot mol^{-1}$. Diferenţa dintre cele două valori se datoreşte faptului că în calcul s-au utilizat energiile de legătură, şi nu cele de disociere.

2.2.39. $\Delta H_1 = -$ 76,494 $kJ \cdot mol^{-1}$ şi $\Delta H_2 = -$ 90,288 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.40. $\Delta H_1 = -$ 96,14 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.2.42. 36,9 $kcal \cdot mol^{-1}$ şi respectiv 154,242 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.3. ENTROPIA

2.3.1. Deoarece ele conduc sistemul de la o stare de energie mai ridicată la o stare de energia mai scăzută. Factorii primordiali sînt entalpia şi gradul de dezordine.

2.3.2. $\Delta H = +$ 5,5176 $kJ \cdot mol^{-1}$.

2.3.3. Nici una. Experimentul se realizează indirect efectuînd diferenţa dintre starea finală şi cea iniţială.

2.3.4. $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J · K^{-1} şi este raportată la o singură moleculă.

2.3.5. Entropia scade odată cu temperatura etc.

2.3.7. $S_1^0 = 27,1$ cal . mol^{-1} · grad^{-1} (pentru $CuSO_4$) şi $S_2^0 = 73$ cal · mol^{-1}. grad^{-1} (pentru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

2.3.9. $\Delta S° \approx 100$ cal · mol^{-1} · grad^{-1}.

2.3.10. $\Delta n = 2$.

2.3.11. Prin rezolvarea unui sistem se obţine $S^0_{H_2(g)} = 130,416$ J · mol^{-1} · grad^{-1}, $S^0_{O_2(g)} = 204,820$ J · mol^{-1} · grad^{-1}.

2.3.13. $\Delta S_1 = 20$ J · grad^{-1}.

2.3.14. $\Delta S = p - \frac{m+n}{2}$ J · mol^{-1} · grad^{-1}. (Dacă m, n şi p sînt exprimate tot în aceleaşi unităţi.)

2.4. ENTALPIA LIBERĂ

2.4.2. $\Delta G_f^\circ \approx -33,039$ kJ · mol^{-1}.

2.4.3. *a*) 25°C.

b) $\Delta G = -299,9$ kJ · mol^{-1}.

2.4.6. *a*) $\Delta G = -50,8$ kcal. *b*) f.e.m. $\approx 1,1$ V.

2.4.7. *a*) $\Delta H° < 0$ şi $\Delta S > 0$. *b*) Este posibil deoarece mărindu-se presiunea, ΔG devine negativ.

2.4.9. *a*) Deoarece nu pot fi măsurate direct. *b*) Sticla de cuarţ. *c*) $S_1 < S_2 < S_3$ etc.

2.4.10. Efectuăm diferenţa $\Delta H = H_2 - H_1$ etc.

2.4.11. Toate.

2.4.12. *a*) Variabilă. *b*) Gaz. *c*) $\Delta G = 0$.

2.4.13. Reacţia se desfăşoară în sens direct şi invers.

2.4.14. A doua reacţie este reversibilă în stare de echilibru, iar a treia este spontană.

2.5. ENERGIA CHIMICĂ ŞI PROCESELE BIOLOGICE

2.5.1. 1) *a*) 2 813,4 kJ; *b*) 562,68 kJ.

2) Din energia radiantă.

2.5.2. 150 g.

2.5.4. 560 l aer.

2.5.5. *a*) Verde – frunze – fotosinteză, roşu – singe – transport O_2. *b*) Cu 14 g. *c*) Aproximativ 2,69% Mg, 2,64% Mg şi 8,59% Fe.

2.5.6. 239 kJ.

2.5.7. 54340 kJ.

2.5.8. 36 g.

2.5.9. $T\Delta S = 50{,}16$ kJ.

2.5.10. Se formează acid lactic, care se transformă în acid piruvic.

2.5.12. *a)* 34 $kJ \cdot mol^{-1}$, 17 $kJ \cdot mol^{-1}$.
b) $A = 2\ B$.

2.5.13. 4500 kJ.

2.5.14. Reacţia inversă este endotermă. Prin hidrogenare. $C_1 > C_2$.

3. ECHILIBRUL CHIMIC

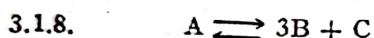
3.1. LEGEA ACŢIUNII MASELOR

3.1.2. $\frac{[C]}{[A][B]} = \frac{1}{1000}$; în sens direct.

3.1.6. $K_c = \frac{4x^3}{(1-x)(2-x)\cdot V}$ ($V =$ volumul vasului).

3.1.7. 20% $K_c = 0{,}156\ l \cdot mol^{-1}$.

3.1.8.



	A	⇄ 3B	+ C
I ($mol \cdot l^{-1}$)	2	0	0
C ($mol \cdot l^{-1}$)	2 − 0,5	0	0
E ($mol \cdot l^{-1}$)	0,5	3 · 1,5	1,5;

$K_c = \frac{(4{,}5)^3 \cdot 1{,}5}{0{,}5} = 273{,}375\ mol^3 \cdot l^{-3}$

3.1.10. $\overline{M} = \rho \cdot V_M = 134{,}4\ g \cdot mol^{-1}$.

$$\overline{M} = \frac{X}{100}\ 137{,}5 + \frac{X}{100}\ 71 + \frac{100-2x}{100} \cdot 208{,}5 = 134{,}4.$$

$X = 35{,}5\%$. Iniţial $PCl_5 = 35{,}5 + 29 = 64{,}5$.

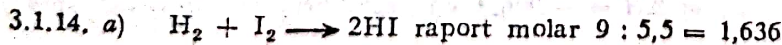
$K_c = \frac{43{,}46}{V}$ (volumul vasului: V); % $PCl_5 = \frac{35{,}5}{64{,}5}\ 100 = 55{,}04\%$

3.1.11. $\overline{M} = 115{,}82$; $\rho = \frac{p \cdot \overline{M}}{RT} = \frac{1 \cdot 115{,}82}{0{,}082 \cdot 473} = 2{,}98 g \cdot l^{-1}$.

3.1.12. $K_c = \frac{2x}{(a-x)^{3/2}\left(b - \frac{x}{3}\right)^{1/2}} \cdot V$, unde $x =$ moli H_2 consumat şi $V =$ volumul vasului.

3.1.13. $K_c = \frac{0{,}07 \cdot x^{3/2} \cdot a^{1/2}}{(100-x) \cdot V^{1/2}}$; $K_c = 1{,}13\ mol^{1/2} \cdot l^{-1/2}$

3.1.14. *a)*



$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ raport molar $9 : 5{,}5 = 1{,}636$

	H_2	I_2	$2HI$
I (mol)	9	5,5	0
C (mol)	5	5	0
E (mol)	4	0,5	10
I (mol)	4	4	0
C (mol)	x	x	0
E (mol)	$4 - x$	$4 - x$	$2x$

b) $K_c = 50$ (din (*a*))

$50 = \frac{(2x)^2}{(4-x)^2}$; $x = 3{,}12$

Compoziţia la echilibru: 0,88 moli H_2, 0,88 moli I_2, 6,24 moli HI.

3.1.15. $\dfrac{x^2}{(1-x)(3-x)} = 4$; $x = 0.9$; pentru al doilea caz completînd tabelul găsim:

$\dfrac{y^2}{(2-y)(3-y)} = 4$; $y = 1,57$; $0,9 \leq$]ester] $\leq 1,57$.

3.1.16. $K_c = \dfrac{16}{V}$ (V = volumul vasului)

3.1.17. $K_c = 0,032$.

3.1.19. Ex.: $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, sau $2\,NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2$.

3.1.20. *a)* $K'_p = \sqrt{K_p}$. *b)* randamentul este acelaşi.

3.1.21. $K_c = 4$ mol · l⁻¹; $K_p = 1,6$ atm.

3.1.22. $K_c = \dfrac{27\,x^4}{V^2(a-x)(1,5a-x)}$, (unde $V = 2$) $\langle K_c \rangle$ mol² · l⁻².

$$K_p = \frac{27x^4}{(a + 1,5a + 2x)^2(a-x)(1,5a-x)} \text{ atm}^2.$$

3.2. FACTORII CARE INFLUENŢEAZĂ ECHILIBRUL CHIMIC

3.2.1. *a)* spre dreapta; *b)* spre dreapta; *c)* spre dreapta; *d)* spre stînga;

3.2.2. I *a)* spre dreapta; *b)* spre dreapta; II *a)* spre dreapta; *b)* nu influenţează; III *a)* spre stînga, *b)* spre stînga; IV *a)* spre dreapta; *b)* nu influenţează. V *a)* spre stînga; *b)* spre stînga.

VI *a)* spre stînga, *b)* nu influenţează.

3.2.5. $\dfrac{(2x + 0,5)^2}{(1-x)^1} = 50$; $x = 0,724$ 0,276 moli H_2; 0,276 moli I_2, 1,948 moli HI.

3.2.6. $\dfrac{x^2}{(1-x)(1,5-x)} = 1,71$; $x = 0,676$; la echilibru: 0,324 moli CO.

$$\frac{(y + 0,5)\,y}{(1-y)(1,5-y)} = 1,71;\quad y = 0,588.$$

3.2.7. *a)* da; *b)* nu; *c)* da; *d)* nu.

3.2.9. *a)* 100 moli amestec .... 7,7 moli O_2

$$2 + \frac{x}{4} \;\ldots\ldots\ldots\; 1 = x$$

$x = 0,66$; raport molar NH_3: $O_2 = 2$; *b)* $\Delta H = -906,4$ kJ; echilibrul se deplasează spre stînga.

3.3. ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

3.3.5. $K_c = K_p = K_x = \dfrac{27\,x}{8\,(a-x)\left(b - \dfrac{x}{2}\right)}$

3.3.6. 4 moli · l^{-1} A; $K_c = 4$.

3.3.7. [D] = $3 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1}. Inițial A : B : D = 1 : 1,25 : 1.

3.3.8. 4 moli N_2 și 3 moli O_2 inițial; $\frac{4x^2}{(4-x)(3-x)} = 10^{-4}$; $x = 0{,}017$; $N_2 : O_2 : NO =$ = 3,983 : 2,983 : 0,034. (Se observă că $K_c = K_p$).

3.3.10. *a*) $K_p = K_c(RT) = K_x(p)$; *b*) $K_p = \frac{K_c}{\sqrt{RT}} = \frac{K_x}{\sqrt{p}}$; *c*) $K_p = \frac{K_c}{RT} = \frac{K_x}{p}$; *d*) $K_p =$ $= K_c(RT)^2 = K_x(p)^2$; *e*) $K_p = K_c = K_x$; *f*) $K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} = \frac{K_x}{(p)^2}$; *g*) $K_p = K_c(RT) =$ $= K_x(p)$; *h*) $K_p = K_c\sqrt{RT} = K_x\sqrt{p}$.

3.3.11. $K_c = \frac{4x^3}{1-x}$ mol$^2 \cdot l^{-2}$; $K_p = \frac{4x^3p^2}{(1+2x)^2(1-x)}$ atm^2; $K_x = \frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)}$;

$<K_p> \frac{\text{atm}^2 \cdot \text{atm}}{\text{atm}} = \text{atm}^2$, sau din relația $K_p = K_c(RT)^2$; $<K_p> \frac{\text{mol}^2}{l^2}\left(\frac{l \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \text{K}\right)^2$; $<K_p>$ atm^2.

3.3.13. $K_p = 24$ atm^{-1} (după completarea tabelului); $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$; $\Delta n = -1$; $K_c =$ $= 24$ atm^{-1} $\left(0{,}082 \frac{l \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K}\right) = 787{,}2$ l · mol^{-1}

Metoda a II-a: $K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$. Se determină volumul vasului $pV\ nRT$; $V = \frac{nRT}{p} =$ $= 39{,}36$ l; $K_c = 787{,}2$ l · mol^{-1}.

3.3.14. $K_c = \frac{16}{V}$ mol · l^{-1}

3.3.15. $K_c = 4{,}27$ mol$^2 \cdot l^{-2}$; 27,27% CH_4 transformat.

3.3.16. HCl : O_2 = 3 : 1,5 = 2; $K_c = \frac{V}{x}$ l · mol^{-1} (x = moli la echilibru din fiecare component; V = volumul vasului).

3.3.17. $K_c = 0{,}5$ l · mol^{-1}; $K_p = 2{,}66$ atm^{-1}; [A] = 4 mol · l^{-1}; [B] = 6 mol l · l^{-1}

3.3.18. a moli CH_4 inițial, x moli consumat, $a - x = a - \frac{25a}{100} = 3$; $a = 4$; $x = 1$; $K_c =$ $= 0{,}1875$ mol$^2 \cdot l^{-2}$; $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0{,}1875\ (0{,}082 \cdot 177)^2 = 3963{,}2$ atm^2; $K_c' = (K_c)^{1/2} =$ $= 0{,}432$ mol · l^{-1}; $K_p' = (K_p)^{1/2} = 62{,}95$ atm.

3.3.19. $2A \rightleftarrows 2B + C$ Total

	2A	2B	C	Total
I (mol)	$2a$	0	$a/2$	
C (mol)	a	0	0	
E (mol)	a	a	a	$3a$

Amestecul inițial conținea $2a$ moli A și $a/2$ moli C.

$K_c = \frac{a}{V}$; $K_p = \frac{1}{3} \cdot p$ N · m^{-2}. Observație: K_p nu depinde de numărul de moli — caz particular.

Se determină valoarea $K_p = 10^5$ $N \cdot m^{-2}$. Se calculează valoarea $R = \frac{pV}{nT} =$

$$= \frac{1{,}013 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2} \cdot 22{,}4 \cdot m^3}{10^3\ mol \cdot 273\ K} = 8{,}31 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K}; \quad K_c = \frac{10^5 N \cdot m^{-2}}{\left(8{,}31 \frac{N \cdot m}{mol \cdot K} \cdot 500\ K\right)^1} =$$

$= 24{,}06\ mol \cdot m^{-3} = 0{,}02406\ mol \cdot l^{-1}$

3.3.20. $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$ Total $\left(15 - \frac{x}{2}\right)$ moli final...... x moli SO_3

100.............................50

	SO_2	O_2	SO_3	
I (mol)	10	5	0	
C (mol)	x	$\frac{x}{2}$	0	
E (mol)	$10 - x$	$5 - \frac{x}{2}$	x	$15 - \frac{x}{2}$

$x = 6$

Amestecul final conține 4 moli SO_2, 2 moli O_2, 6 moli SO_3.

După stabilirea echilibrului $p = \frac{9{,}84 \cdot 12}{15} = 7{,}872$ atm. $V = 100$ l (volumul vasului);

$K_c = 10{,}60\ l^{1/2} \cdot mol^{-1/2}$; $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$; $K_p = 10{,}60\ (0{,}082 \cdot 800)^{-1/2} = 1{,}31\ atm^{-1/2}$;

3.3.21. $M_B = 28$; 4 moli substanță B; $K_c = 3{,}33\ l \cdot mol^{-1}$; $K_p = 0{,}0812\ atm^{-1}$.

3.3.22. a) $K_c = \frac{\alpha V}{2(1-\alpha)^2}$; $K_p = \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha) \cdot p}$;

b) $K_c = \frac{4\alpha^3}{V^2(1-\alpha)}$; $K_p = \frac{4\alpha^3 p^2}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2}$;

c) $K_c = \frac{4\alpha^2}{V(1-\alpha)}$; $K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$.

3.3.23. 4 moli ——— 2 atm

$4 + 2x$ ——— 3,5 $\quad x = 1{,}5$;

$$\%\ CH_4\ _{transf.} = \frac{1{,}5}{2}\ 100 = 75\%$$

Transformînd 50% din CH_4, în final rezultă 6 moli de gaz ($p = 3$ atm).

4. CINETICA CHIMICĂ

4.1. Reacția I $\Delta G^\circ = -34{,}67\ kJ \cdot mol^{-1}$. Reacția II $\Delta G^\circ = -237\ kJ \cdot mol^{-1}$. a) II; b) I, c) inerția moleculelor.

4.3. $v = k$ [acetonă]; $v = 1{,}6 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$.

4.4. Din stoechiometria reacției și din relația de definiție rezultă $v_A = 0{,}6\ mol \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ și $v_B = 0{,}3\ mol \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$.

4.5. a) $MCO_3 = CuCO_3$. b) Dacă numărul de moli de CO_2 este $3 \cdot 10^{-3}$, numărul de moli de acid clorhidric într-un litru va fi $3 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10$ și deci $v = 5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$.

4.6. Al; numărul de moli de HCl consumat va fi dublu față de numărul de moli de hidrogen fiind egal cu $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}/22{,}4$. $\bar{v}_{HCl} = 2{,}976 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$.

4.7. Din raportul $\frac{9 \cdot 10^{-4}}{7,5 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot (6 \cdot 10^{-1})^n}{k \cdot (5 \cdot 10^{-1})^n}$, $n = 1$; $k = 1,5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

4.9. Se determină presiunea totală din recipient după relația: $\frac{p_t}{p_0} = 1 + 1,5\alpha$, cînd $\alpha = 0,5$, obținîndu-se $p_t = 0,658$ atm. Se calculează presiunea parțială a N_2O_5 $p_{N_2O_5} = 0,188$ atm și din curba cinetică se află valoarea $t_{1/2} = \approx 5350$ secunde. *b)* $p_{O_2} = 0,094$ atm.

4.11. *a)* Ordin I, ținînd cont de dimensiunea lui k. *b)* Folosind ecuația integrală se calculează presiunea parțială a N_2O_5, valoarea lui α, presiunea totală și apoi $p_{NO_2} = 0,2037 \cdot 10^5$ $N \cdot m^{-2}$ *c)* $E_a \sim 105$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

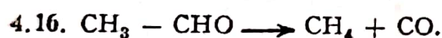
4.12. $v = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = 1,297 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$.

4.13. *a)* Viteza medie se calculează din panta cu semn schimbat a tangentei la curba cinetică. *b)* $k = 6,15 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Se înlocuiesc valorile lui c și t în ecuația cinetică integrală. Se construiește graficul $\lg \frac{c_0}{c} = f(t)$. *c)* Reacția este de ordin I, obținîndu-se o dreaptă. *d)* $t_{1/2} = 1126,8$ secunde.

4.14. $k \sim 6 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}; ordin I.

Se construiește graficul $v = f(c)$ și $\text{tg}\alpha = k$. Ordinul este I, pentru că punctele sînt pe o dreaptă ce trece prin origine.

4.15. $k = 2,7 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}; ecuația cinetică devine $k = \frac{1}{t} \ln \frac{v_0}{v_t}$.



4.16. $CH_3 - CHO \longrightarrow CH_4 + CO$.

4.17. $V_t \sim 19,3$ ml.

4.18. *a)* $k \sim 3,7 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}; se determină tg la curba $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$. *b)* $m = 2$, $n = 1$. *c)* $t = 374,67$ min.

4.19. Se calculează valoarea lui k din relația timpului de înjumătățire și se înlocuiește în ecuația cinetică integrală. $t \sim 1,65$ h.

4.20. $n = 1$; $k = 1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; $v = 10^{-4}$ $mol \cdot l^{-1} s^{-1}$.

4.22. Reacția are cinetică de ordin I. Se calculează concentrația de clorură de terțbutil hidrolizată $= 9,1 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$; $k = 0,2$ h^{-1}.

4.23. Mecanismul va fi SN_2, substituție nucleofilă de ordin II. $v = k[C_2H_5Br][OH^-]$.

4.24. $k = 1,6 \cdot 10^{-1}$ min^{-1}; $V_0 = 1,308$ V_1.

4.25. $t = 1487,3$ sec.

4.26. $E_a = \varepsilon_{C-H} \sim 324,1$ $kJ \cdot mol^{-1}$;

4.29. $\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t$; $N = 2,5 \cdot 10^{21}$ nuclee.

4.30. 22 400 ani.

4.31. *a)* scade viteza de 2 ori; *b)* crește viteza de 2 ori; *c)* 2—3 ori.

4.33. $n = 1,5$. $k_{313} = 2,82 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}.

4.34. Se reprezintă grafic $\lg t_{1/2} = f(\lg C)$ și $\text{tg}\alpha = -(n-1)$; ordin I; $t_{1/2} = 13$ min.

4.35. Se determină valoarea lui k din relația integrală $k = 10\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$.

$$V_0 = 16\ V_1;\ C_0^2 = 16\ C_1^2;\ C_0 = 4\ C_1;\ C_1 = \frac{C_0}{1 + KC_0t}$$

$$t = 60 \text{ minute.}$$

4.36. Mărirea lanțului de atomi de carbon sau a numărului de grupări alchil produce o scădere a entropiei de reacție, deci micșorarea lui ΔG.

4.37. Ordin I; $t_{1/2}$ nu depinde de concentrație.

4.39. Se calculează valoarea lui $E_a \sim 163{,}3$ kJ/2 moli, apoi valoarea $\ln A = 23{,}12$ și se înlocuiește în relația lui Arrhenius cu $T° = 716$ K; $k = 1{,}33 \cdot 10^{-2}\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; b) $\gamma = 1{,}6$.

4.40. a) $k = 4{,}3 \cdot 10^{-6}\ l \cdot mol^{-1}\ min^{-1}$, b) $k = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$. c) catalizatorul nu modifică echilibrul chimic.

4.41. $v_{rev} < v_{ireversibilă}$; $\frac{\Delta HI}{\Delta t} = K_d - K_{ind}$.

4.42. b) $v = k$ [benzen] $[NO_2^+] \leftrightarrow v = k$ [benzen]$[HNO_3]$ c) Nitrarea benzenului are viteza cea mai mare pentru că k are valoarea cea mai mare, Grupa NO_2 dezactivează ciclul aromatic și obținerea derivaților disubstituiți se va face cu viteză mai mică.

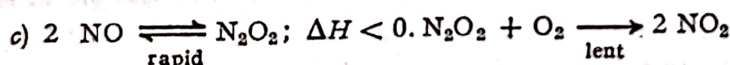
d) $p\%_{orto} = 6{,}04\%$; $p\%_{para} = 0{,}096\%$.

4.43. Fenomenele fizice devin hotărîtoare pentru viteza reacției (adsorbția, difuzia). $v = K$; $K = \frac{c_0 - c}{t}$.

4.44. $v = [H_2]^1 [Br_2]^{1/2}$; $\langle k \rangle$ $mol^{-1/2} \cdot {}^{-1/2} \cdot timp^{-1}$

4.45. a) Se calculează numărul de moli de $O_2 = 0{,}5$ și numărul de moli NO și apoi numărul total de moli din reactor $= 0{,}7 = \alpha$. $\alpha = 0{,}42$; $p_{O_2} = 2{,}293 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}$

b) $\frac{v_1}{v_2} = \frac{[0{,}2]^2 \cdot 0{,}5}{[0{,}4]^2 \cdot 1} = 12{,}5 \cdot 10^{-2}$

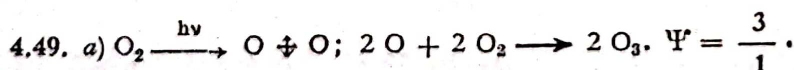


c) $2\ NO \underset{rapid}{\rightleftharpoons} N_2O_2$; $\Delta H < 0$. $N_2O_2 + O_2 \xrightarrow[lent]{} 2\ NO_2$

4.46. $v = k\,[NO]^2[H_2]$;

4.47. $\Psi = \frac{1}{3}$.

4.48. Mecanism radicalic înlănțuit; $\lambda = 4930$ A°.



4.49. a) $O_2 \xrightarrow{h\nu} O + O$; $2\ O + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ O_3$. $\Psi = \frac{3}{1}$.

4.50. 10^9 ori.

4.52. $s = \frac{16{,}2 \cdot 10^{-20} \cdot 56 \cdot 10^{-3} \cdot N_A}{22{,}4} = 244\ m^2$; $6\ H_2O + 2\ Al + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ Na[Al(OH)_4] + 3\ H_2$; Al% = 31,5

4.53. a) Academician dr. ing. Elena Ceaușescu a studiat tehnolcgia polimerizării catalice a izoprenului, obținînd 1,4 *cis* – poliizopren.

b) C. D. Nenițescu descoperă un sistem catalitic bazat pe derivații rogano-sodici și o halogenură de titan, elaborînd o polietilenă nouă cu proprietăți fizico-chimice remarcabile, la presiune normală.

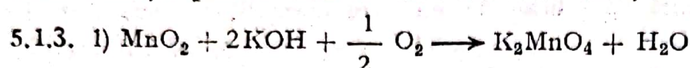
c) Academician profesor doctor Cristofor Simionescu studiază obținerea polimerilor semiconductori, în special de polifenil acetilene substituite.

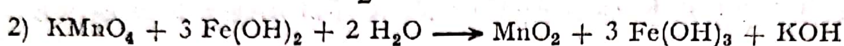
d) Colectivul condus de profesor doctor docent I. Drimuș a realizat un procedeu de oxidare a parafinei cu aer la acizi grași sintetici în prezența $KMnO_4$ și cataliză omogenă.

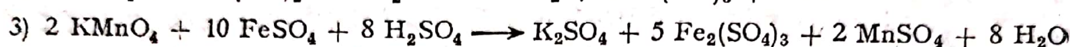
TIPURI DE REACȚII CHIMICE

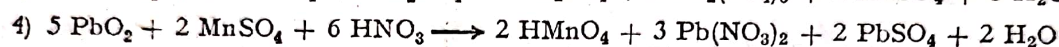
5.1. Reacții cu transfer de electroni. Reacții redox

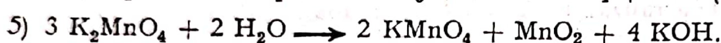
5.1.1. Reacția pentru care E° este cea mai mare, se desfășoară cu viteza cea mai mare.

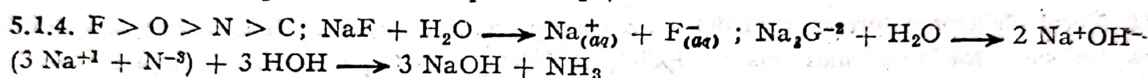

5.1.3. 1) $MnO_2 + 2KOH + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow K_2MnO_4 + H_2O$


2) $KMnO_4 + 3\ Fe(OH)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 3\ Fe(OH)_3 + KOH$


3) $2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O$

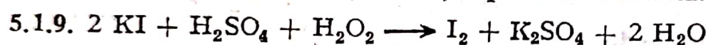

4) $5\ PbO_2 + 2\ MnSO_4 + 6\ HNO_3 \longrightarrow 2\ HMnO_4 + 3\ Pb(NO_3)_2 + 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$


5) $3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4\ KOH$.


5.1.4. $F > O > N > C$; $NaF + H_2O \longrightarrow Na^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$; $Na_2G^{-2} + H_2O \longrightarrow 2\ Na^+OH^-$
$(3\ Na^{+1} + N^{-3}) + 3\ HOH \longrightarrow 3\ NaOH + NH_3$

5.1.5. Pentru reacția 1) $\longrightarrow$ t.e.m. = 1,51 V.

5.1.7. Numai curentul electric poate oxida ionul de F^{-1}; în funcție de valoarea potențialului exterior, curentul electric își mărește puterea oxidantă.


5.1.9. $2\ KI + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2\ H_2O$


$2\ I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ Na\ I$.

$$\frac{E_{H_2O_2}}{E_{Na_2S_2O_3} \cdot 5_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O_2}}{V_{Na_2S_2O_3} \cdot T_{Na_2S_2O_3}}$$

$m_{H_2O_2} = 0,1473$ g. În 5 g se vor găsi 1,4739 g, deci $c_m\ \% = 29,478\%$.

5.1.10. *b*) $E° = 0,8$ V, deci viteză de reacție mică. *e*) $E_{K_2Cr_2O_7} = 49$.

5.1.12. Se notează cu *y* cantitatea de FeS_2 nearsă și se calculează masa cenușei ce conține: Fe_2O_3 + impurități + FeS_2 nearsă și este egală cu $\frac{2200 + y}{8}$ kg. Se determină $y = 45$ kg. Dacă cantitatea de FeS_2 arsă $= 800 - 45 = 756$ kg. atunci masa soluției de H_2SO_4 98% = = 1258,5 kg.

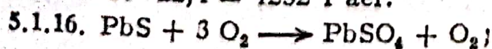
5.1.13. Randamentul total $\eta_t = \frac{\eta_1 \cdot \eta_2}{100} = 78,4\%$; 600 kg FeS_2 = 5 kmoli FeS_2 = 10 kmoli SO_3,

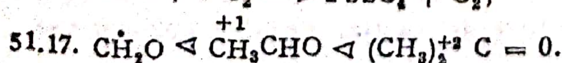
100 kg oleum = 20 kg SO_3 + 80 kg H_2SO_4 = 20 kg $SO_3 + \frac{80 \cdot 80}{98} = \frac{8360}{98}$ kg SO_3.
Oleum ~ 735,234 kg.

5.1.14. NH_4NO_3; Scara $N^{-3} \longrightarrow N^{+5}$.

5.1.15 *a*.) Dacă se notează cu *x* = kmoli NH_3 transformații amestecul de reacție va fi format din $(30 - 3x) + (10 - x) + 2x$ și aceasta conține $2x$ kmoli NH_3. Rezultă $x = 4$ kmoli.
$\eta_{NH_3} = \frac{2 \cdot 4}{20} \cdot 100 = 40\%$.

b) Din reacție rezultă 10 moli O_2, deci 50 kmoli aer. Excesul este de 5 kmoli, deci volumul total $= 55 \cdot 22,4 = 1232$ l aer.


5.1.16. $PbS + 3\ O_2 \longrightarrow PbSO_4 + O_2$;


51.17. $\overset{0}{C}H_2O < \overset{+1}{C}H_3CHO < (CH_3)_2^{+2}\ C = O$.

5.1.18. *a)* $3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$. Amestecul de gaze este format din $(12{,}3 - x)$ l O_2 și $\frac{2x}{3}$ l O_3. Rezultă $x_s = 0{,}9$ l. Volumul de $O_3 = \frac{2 \cdot 0{,}9}{3}$. *b)* $KI + O_3 + H_2O \longrightarrow 2\,KOH + I_2 + O_2 \cdot V_{KI} \sim$ $\sim 53{,}57$ cm³ soluție 2 N.

5.1.19. Oxidantul mai energic a trecut Fe și S la o stare de oxidare mai mare.

5.1.20. Se ține cont de electronegativitățile și razele atomice ale atomilor respectivi. $X_N > X_S > X_P$; $r_N < r_S < r_P$. Existența orbitalilor *d* servește la formarea legăturilor retrodonoare $O \longrightarrow S$; $O \longrightarrow P$, deci mărește stabilitatea compusului. *b)* Reacția cu C, la încălzire din ce în ce mai puternică.

5.1.21. *a)* Din relația $V_1 n_1 = V_2 n_2$, rezultă că soluția de acid are normalitatea egală cu 4, dar 250 cm³ vor conține un singur echivalent ce este egal cu $31{,}5 \cdot 2 = 63$ g. *b)* 25 cm³ HNO_3 conține 6,3 g; numărul de moli de metal de Cu $= 0{,}0375 = 2{,}4$ g. Ținînd cont de legea echivalenților $\frac{6{,}3}{2{,}4} = \frac{E_{acid}}{32}$; $E_{acid} = 84$. *c)* $8\,HNO_3 + 3\,Cu \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$;

$E_{HNO_3} = E_1 + E_2$, $E_1 = \frac{M}{1}$ (r. de neutralizare) $E_2 = \frac{M}{3}$ (r. redox).

5.1.22. Norul electronic format prin delocalizarea electronilor este mai simetric deci și stabilitatea substanțelor este mai mare. $KClO_3 > NaNO_3 > K_2Cr_2O_7 >$ sulfat $>$ fosfat $>$ carbonat. $2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$.

5.1.23. $2\,KNO_3 + S \longrightarrow 2\,KNO_2 + SO_2$, $2\,KNO_3 + C \longrightarrow 2\,KNO_2 + CO_2$.

5.1.25. *a)* $2\,XNO_3 \longrightarrow 2\,X + 2\,NO_2 + O_2$; 0,025 moli O_2 și 0,05 moli NO_2; $A_x = \frac{5{,}4}{0{,}05} = 108$; $AgNO_3$. *b)* $\overline{M} = \frac{0{,}025 \cdot 32 + 0{,}05 \cdot 46}{0{,}075} = 41{,}33$.

5.1.24. Se determină $M_A = 30$; folosind valoarea procentului de oxigen din compusul A, E_2O_x se determină $x = 1$, deci compusul este NO; compusul $B \longrightarrow NO_2$. Monoxidul de carbon fiind neproducător de săruri, numai NO_2 reacționează cu NaOH.
$2\,NO_2 + NaOH \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$ (disproporționare).
$NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$. Compusul X $= NaNO_2$; 0,025 moli O_2 provin din 0,05 moli $NaNO_3$, deci 0,1 moli $NO_2 \cdot C_{NO_2} = 33{,}3\%$.

5.1.26. $KClO_3$; $V_{O_2}/V_{Cl_2} = \frac{1}{2}$.

5.1.27. $3\,NaNO_3 + 2\,CrCl_3 + 5\,Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Na_2CrO_4 + 3\,NaNO_2 + 5\,CO_2 + 6\,NaCl$.

5.1.28. $2\,NH_4NO_3 \longrightarrow 2\,N_2 + O_2 + 4\,H_2O$

$$p = \frac{12{,}5 \cdot 7 \cdot 22{,}4 \cdot 1{,}773}{273 \cdot 2} \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 = 6\,447{,}35 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}.$$

5.1.29. *a)* $K_2CrO_4 + 2\,H^+ \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2\,K^+$; *b)* $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 2\,Cr^{+3} + 7\,H_2O$; *c)* $Cr_2O_7^{2-} + 4\,Cl^- + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,CrO_2Cl_2\uparrow + 3\,H_2O$ (clorură de cromil).

5.1.31. Prin tratare cu $K_2Cr_2O_7$ numai NaI reacționează, deci cei 20 cm³ soluție $AgNO_3$, sînt necesari pentru NaCl. $m_{NaCl} = 0{,}117$ g; $C_{NaCl} = 39\%$; $m_{NaI} = 0{,}15$ g.; $C_{NaI} = 50\%$; impurități 11%.

5.1.32. $X_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_n + H_2O + Y_2$. Rezultă că particula X trebuie să conțină atomi de hidrogen și să se descompună într-un gaz. Din calcul rezultă $A_X = 18$; $X = NH_4^+$; $n = 3$.
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + 4\,H_2O + N_2$

5.1.33. Raportul este 2,4 : 1 : 1,5.

5.1.34. În mediul acid crește puterea oxidantă a $KMnO_4$, deci t.e.m. a reacției este mai mare și viteza de reacție este mai mare.

5.1.35. *b)* $E_{H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O} = 126 : 2 = 63$. *c)* crește viteza de reacție; t.e.m. $= 1{,}53 - 0{,}5 = 1{,}03$ V.

5.1.36. Numai Fe^{2+} reacționează cu $KMnO_4$. În soluție există $0{,}005 \cdot E_{Fe^{2+}} = 0{,}28$ g. După reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, întreaga cantitate de Fe^{2+} reacționează cu $KMnO_4$ și deci rezultă $0{,}01\ E_{Fe^{2+}}$ total. $m_{Fe^{3+}} = 0{,}28$ g. Puritate 88%.

5.1.37. Datele problemei pun în evidență amestecul format de $FeSO_4$ și $Fe_2(SO_4)_3$; H_3PO_4 complexează Fe^{+3} sub forma unui complex incolor $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$; $m = 0{,}56$ g $Fe^{2+} = 1{,}52$ g $FeSO_4 = 43{,}18\%$.

5.1.38. $C_{FeCO_3} = 76\%$.

5.1.40. *a*) $a = C_2H_2$; $b = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$; $d = MnSO_4$; *c*) CaC_2 pur $= 6{,}4$ g $= 91{,}428\%$.

5.1.41. 1) Cu; 2) Fe; 3) Ag; 4) Zn; 5) Mg; 6) Al; 7) Au.

5.1.42. Se calculează t.e.m. ($E°$) a fiecărei reacții. *b*) Formarea unei combinații complexe greu disociabile duce la creșterea potențialului metalelor inactive peste valoarea potențialului hidrogenului și atunci crește caracterul lor reducător.

5.1.44. $m_{Fe} = \dfrac{13{,}9 \cdot A_{Fe}}{M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}} = 2{,}8$ g Fe în produsul de reacție.

$$\eta = \frac{2{,}8}{4} \cdot 100 = 70\%; \quad V_{H_2SO_4} = 23{,}3 \text{ cm}^3; \quad V_{H_2O} = 16{,}2 \text{ cm}^3.$$

5.1.45. Fe nu se dizolvă în H_2SO_4 concentrat; $m_{H_2} = 0{,}06$ g;

$$m_{probei} = \frac{0{,}03 \cdot A_{Fe} \cdot 100}{70} = 2{,}4 \text{ g}; \ m_M = 0{,}03\ A_M.$$

$$A_M = \frac{2{,}4 - 0{,}03\ A_{Fe}}{0{,}03} = 24; \text{ metalul este Mg.}$$

5.1.46. Reacțiile chimice avînd loc de la echivalent la echivalent se determină normalitatea soluțiilor folosind relația: $\dfrac{C\%}{100} = \dfrac{n \cdot E}{1000}$. Cele 2 soluții de H_2SO_4 au concentrațiile normale egale cu 13,85 și respectiv 0,4 *N*. Soluția finală de H_2SO_4 are normalitatea 9,1 și conține 2,73 $E_{H_2SO_4}$. Soluția de NaOH conține 1,109 *E*. Dacă va reacționa cu Zn, 1,621 $E_{H_2SO_4}$ numărul de moli Zn este 0,8105 și numărul de electroni va fi $0{,}8105 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 2 = 9{,}763283 \cdot 10^{23} e^-$.

5.1.47. $a \longrightarrow Fe_2O_3$; $d \longrightarrow FeCl_3$; $f \longrightarrow FeCl_2$; $g \longrightarrow K_2Cr_2O_7$; *c*) $m_{piritei} = 1{,}2$; $c_m = 60\%$

5.1.49. *a*) $2PbS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$; $2\ PbO + C \longrightarrow 2\ Pb + CO_2$;
b) $2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 + 5C \longrightarrow 6\ CaSiO_3 + P_4 + 5\ CO_2$.
c) $SiO_2 + C + 2\ Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + CO_2$.

5.1.50. $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$; $CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH$;
$SO_2 + H_2 \xrightarrow[773\ K]{} S + 2\ H_2O$.

5.1.52. Se notează cu *x* cantitatea de Mg în exces și cu *y* cantitatea de Mg ce formează MgS. Pe baza celor 3 ecuații chimice se formează sistemul:

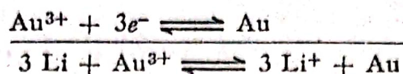
$$\begin{cases} 7x - 3y = 6 & x = 1{,}5 \\ 3x + 7y = 15 & y = 1{,}5 \end{cases} \qquad C_{Mg\%} = 60\%$$

5.1.53. Acidul H_2S în care S are N.O. minim $= -2$.

5.1.54. *a*) Reacția 2 este posibilă, existînd un cuplu redox. *c*) Fe^{3+} este mai stabil ca Fe^{2+} datorită unei structuri electronice semiocupate. *d*) Se introduce în soluție un reducător mai puternic Fe.

5.1.56. În reacțiile 1) și 6) H_2O_2 are caracter reducător.

5.1.57. *b)* $Li/Li^{+1}//Au^{3+}/Au$ *c)* $Li \rightleftharpoons Li^{+1} + 1e^-$



$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$

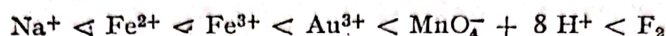
$3\ Li + Au^{3+} \rightleftharpoons 3\ Li^+ + Au$

d) $E° = 1,5 - (-3) = 4,5\ V$

5.1.58. *a)* $Pt/Fe^{3+},\ Fe^{2+}//Ag^+/Ag$.

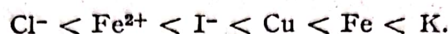
b) $E° = 0,8 - 0,77 = 0,03\ V$; $Fe^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ag$.

5.1.59. Fe nu poate avea putere oxidantă, neputîndu-se reduce.



$Na^+ < Fe^{2+} < Fe^{3+} < Au^{3+} < MnO_4^- + 8\ H^+ < F_2$

5.1.60. Cu^{2+}, Fe^{3+} nu au niciodată caracter reducător, neputîndu-se oxida.



$Cl^- < Fe^{2+} < I^- < Cu < Fe < K$.

5.1.61. $Fe/FeCl_2//SbCl_3/Sb$.

$E° = 0,1 - (-0,44) = 0,54\ V$.

5.1.62. $2\ KI + Ag_2O + H_2O \longrightarrow I_2 + Ag + 2\ KOH$.

$E° = 0,8 - 0,53 = 0,27\ V$.

5.1.63. $Al/Al^{3+}//Zn^{2+}/Zn$. $E° = 0,9\ V$.

5.1.64. Curentul electric.

5.1.65

Celula nr.	Procesele de la anod	Procesele de la catod	Reacţia generatoare de curent
1)	$Mg \longrightarrow Mg^{+2} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	$Mg + Cu^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Cu$
2)	$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	$Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} \longrightarrow Sr^{4+} +$ $+ 2\ Fe^{2+}$
3)	$Ag \longrightarrow Ag^+ + 1e^-$ $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ $Ag + Cl^- \longrightarrow AgCl + 1e^-$	$Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2\ Hg^+ + 2Cl^-$ $2\ Hg^+ + 2e^- \longrightarrow 2\ Hg$ $Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2\ Hg +$ $+ 2\ Cl^-$	$2\ Ag + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2\ Hg +$ $+ 2\ AgCl$
4)	$H_2 \longrightarrow 2\ H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4\ H_2O +$ $+ 4e^- \longrightarrow 4\ OH$	$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$
5)	$Ag \longrightarrow Ag^+ + 1e^-$	$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$	Fiind o pilă de concentraţie, curentul se naşte datorită tendinţei celor 2 soluţii de a ajunge la aceeaşi concentraţie
6)	$H° \longrightarrow H^+ + 1e^-$	$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	$H_2 + Fe^{3+} \longrightarrow 2\ H^+ + 2\ Fe^{2+}$
7)	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	$H^+ + 1e^- \longrightarrow H°$ $AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$	$Zn + 2\ H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$
8)	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$ $AgCl + 1e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	$Zn + 2\ AgCl \longrightarrow 2\ Ag +$ $+ ZnCl_2$

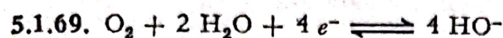
5.1.66. *a)* $Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu$; *b)* $Zn/H_2SO_4/Cu$; *c)* $Zn/NH_4Cl_{(s)}MnO_2/C$;

d) $Pt(H_2)_{1atm}\ H^+//KCl,\ Hg_2Cl_{2(s)}/Hg$; *e)* $Pb/PbSO_4,\ H_2SO_4\ _{40\%},\ PbO_2/Pb$.

5.1.67. *c)* $Pb/PbCl_{2(s)},\ //HCl/H_2$

5.1.68. $\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+_{sol}]^2}{pH_2}$

a) $\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \lg 10^{-7} = -0{,}413$ V; *b)* Soluția 20% HCl are $C_m = 6$. $\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0{,}059 \lg 6 \approx 0{,}046$ V.



5.1.69. $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,HO^-$

$$\varepsilon_{O_2} = \varepsilon^\circ + \frac{0{,}059}{4} \lg \frac{p\,O_2}{[HO^-]^4}$$

$\varepsilon_{O_2} = 0{,}401 - 0{,}059 \lg\ 10^{-7} = 0{,}814$ V.

5.1.70. $E^\circ = \varepsilon_{O_2} - \varepsilon_{H_2} = 1{,}227$ V.

5.1.71. $\varepsilon^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg\ 10^{-1} = -0{,}7895$ V

$$\varepsilon^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34 + \frac{0{,}059}{2} \lg\ 10^{-2} = 0{,}281 \text{ V}$$

$E \sim 1{,}07$ V

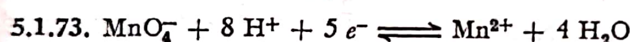
5.1.72. *a)* $\varepsilon_{Mg^{2+}/Mg} = \varepsilon^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg\ 10^{-1}$

$2{,}61 = \varepsilon_{calomel} - \varepsilon_{Mg^{2+}/Mg}$; $\varepsilon^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}34$ V

$0{,}612 = \varepsilon_{calomel} - \varepsilon_{Cd^{2+}/Cd}$; $\varepsilon = -0{,}4$ V

b) $Mg/MgSO_4//CdSO_4$ 1 *m*/Cd

$E = \varepsilon^\circ_{Cd} - \varepsilon^\circ_{Mg} = 1{,}99$ V.



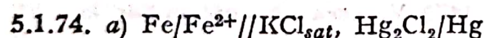
5.1.73. $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\varepsilon_1 = 1{,}5 + \frac{0{,}059}{5} 8 \cdot \lg\ 10^{-1} = 1{,}4 \text{ V}$$

$$\varepsilon_2 = 1{,}5 + \frac{0{,}059}{5} 8 \cdot \lg\ 10^{-4} = 1{,}12 \text{ V}$$

b) Aciditatea mărește puterea oxidantă a oxidantului.



5.1.74. *a)* $Fe/Fe^{2+}//KCl_{sat}$, Hg_2Cl_2/Hg

$E^\circ = 0{,}682$ V.



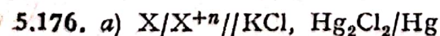
b) Hg/Hg_2Cl_2, $KCl_{saturat}//Cu^{2+}/Cu$

$E^\circ = 0{,}098$ V.

5.1.75. *a)* $E = 1{,}5 - 0{,}77 = 0{,}73$ V.

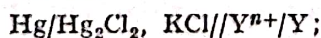


b) $Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Mn^{+2} + 4\,H_2O$



5.176. *a)* $X/X^{+n}//KCl$, Hg_2Cl_2/Hg

$\varepsilon_{X^{n+}/X} = -0{,}76$ V; Zn = X.



Hg/Hg_2Cl_2, $KCl//Y^{n+}/Y$;

$\varepsilon_{Y^{n+}/Y} = 0{,}8$ V; Y = Ag.

b) $E = 1{,}56$ V.

5.1.78. *a)* Consumîndu-se 0,03 echivalenți de Zn rezultă pentru cantitatea de electricitate valoarea $0{,}03 \cdot 96500 = 2895$ C.

b) masa $Cu = 0{,}03 \cdot 32 = 0{,}96$ g.

5.1.79. *a*) Fe/mediul corosiv//KCl, Hg_2Cl_2, /Hg
acid

b) Al/NaOH sol//KCl, Hg_2Cl_2/Hg

5.1.80. (Fe)Zn/mediul corosiv//KCl, Hg_2Cl_2/Hg

5.1.81. *a*) Aluminiul fiind oxidat și avînd un strat protector, anodul va fi Zn;

Zn/sol · NaCl/Al;

b) Al/H_2SO_4/Zn.

5.1.82. Dacă se notează cu *m*, masa plăcuței de Fe, se determină valoarea lui *m* din relația:

$$m + \frac{95\,m \cdot M\ \text{FeO(OH)}}{200 \cdot A_{Fe}} - \frac{95\,m}{200} - m = 33;$$

$$m = 117{,}8447 \text{ g}.$$

b) $t = 1$ an.

5.1.83. (A—) Cu $\longrightarrow$ $Cu^{2+} + 2\,e^-$

(K+) $Zn^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Zn$

Are loc electroliza pentru că potențialul exterior este mai mare ca E a pilei.

5.1.84. *a*) Valorile potențialelor de electrod indică depunerea iodului.

$$\varepsilon^\circ_{I_2} < \varepsilon^\circ_{Br_2}$$

b) Se calculează după relația lui Nernst.

$$\varepsilon_{2I^-/I_2} = 0{,}825 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{2Br^-/Br_2} = 0{,}775 \text{ V}.$$

Se depune întîi bromul.

5.1.86. *a*) $X_2 + 2K \longrightarrow 2\,KX$ $\qquad A_X = \dfrac{24{,}9 \cdot 39 - 5{,}85 \cdot 39}{5{,}85} = 127;$

b) $E_e = \varepsilon_a - \varepsilon_c + RI.$

La anod are loc procesul $I^- + Ag \rightleftharpoons AgI + e^-$; $\varepsilon^\circ = -0{,}15$ V

$$\varepsilon_a = -0{,}15 + 0{,}059 \lg \frac{1}{[I^-]} = -0{,}119 \text{ V}$$

$$\varepsilon_c = -0{,}413 \text{ V}; \quad 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$E_e = -0{,}119 + 0{,}413 + 0{,}02 = 0{,}296 \text{ V}.$$

5.1.87. Potențialul catodului la început este 0,3105 V și dacă concentrația Cu^{2+} scade de 10^5 ori atunci $\varepsilon = 0{,}163$ V. S-a negativat cu aproximație 0,1475 V, ceea ce corespunde la

$$5 \cdot \frac{0{,}059}{2} \text{ V}.$$

b) $E_e = \varepsilon_a - \varepsilon_c + \eta_a$

$$E_e = 1{,}23 - 0{,}3105 + 0{,}5 \sim 1{,}42 \text{ V}.$$

5.1.88. Intervine supratensiunea hidrogenului și a oxigenului pe electrozi de plumb și atunci descompunerea apei are loc la tensiuni mai ridicate ca 2,02 V ($E_{acumulator}$).

5.1.89. $E_e = E_p + RI; \quad I = \dfrac{E_e - E_p}{R}; \quad m_{Ni} = 0{,}684$ g.

5.1.90. Se vor folosi NH_3 sau KCN ca agenți de complexare și complecșii formați au constantele de instabilitate foarte diferite.

5.1.91. 1) În cazul electrolizei cu electrozi inerți, cînd intervine fenomenul de polarizare al electrozilor,

$$I = \frac{n\,E - E_{polarizare}}{R + n\,r}$$

n = numărul de elemente galvanice,
r = rezistența interioară.

$I = 2{,}25$ A; $m_{Cu} = 1{,}343$ g.

2) Dacă electrozii sînt de cupru, nu are loc polarizarea

$$I = \frac{n\,E}{R + n\,r}; \quad I = 3\ A; \quad m_{Cu} = 1{,}79\ g.$$

Se formează H_2SO_4 în spațiul anodic, pentru că descărcarea ionilor HO^- induce disocierea unui număr mare de molecule de apă și deci are loc o acumulare a ionilor H^+_{aq} în jurul anodului.

5.1.92. $C_{NaOH\%} = 60\%$

– Pe catodul de Hg, supratensiunea hidrogenului este foarte mare și se descarcă Na^{+1}.

– Pe catod de Fe, supratensiunea H_2 este foarte mică, deci se descarcă H^+_{aq}.

5.1.93. Se determină 1,5 echivalenți de clorură electrolizată, deci 1,5 echivalenți de metal.

$$\text{masa soluției} = 294{,}3 + 0{,}15\,(A + 17) - 0{,}15 \cdot 18$$

$$A = 39 \longrightarrow K; \quad m = 111{,}75\ g\ KCl$$

5.1.94. Dacă cei 0,04 moli $FeCl_3$ s-ar fi redus total, ar fi trebuit să se formeze 0,06 moli Cl_2. Rezultă că intensitatea curentului fiind mică, ionul Fe^{3+} s-a redus doar pînă la Fe^{2+}. $t = 53{,}6$ h.

5.1.95. $Q_p = 18{,}65$ F

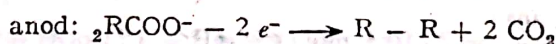
$Q_t = 12$ F $\qquad \eta = 64{,}34\%$.

5.1.96. Fiind legate în serie $Q_1 = Q_2$

$$\frac{m_1 \cdot F \cdot Z_1}{A_1} = \frac{m_2 \cdot F \cdot Z_2}{A_2}; \quad A_2 = 108 \longrightarrow Ag$$

5.1.97. *a*) $HCOO^-Na$; *b*) $Na^{+-}OOC - (CH_2)_2 - COO^-Na^+$

5.1.98. $RCOO^-Na^+$



$$\text{anod: } {}_2RCOO^- - 2\,e^- \longrightarrow R - R + 2\,CO_2$$

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{\text{hidrocarbură}}} = \frac{2}{1}; \quad n_{\text{moli hidrocarbură}} = 5;$$

$$M = 30 \longrightarrow 10 \text{ moli acetat de Na} = 820\ g$$

b) $V_{H_2} = 120$ l (c.n.)

5.1.99. Din ecuația reacției $C_6H_{6-x}(NO_2)_x + 6xH^+ \longrightarrow$ și a cantității de hidrogen consumată rezultă relația masei moleculare a nitroderivatului și a lui x (numărul de atomi de H substituiți cu grupări NO_2)

$$M = \frac{8{,}4 \cdot 6x}{0{,}6} = 72 + (6 - x) + 46$$

$$x = 2 \longrightarrow \text{Dinitrobenzenul.}$$

5.1.100. Se determină t din relația lui Faraday;

$$t = 79{,}77 \text{ zile.}$$

5.1.101. $\text{Grosimea stratului} = \dfrac{\text{volumul } (V)}{\text{suprafață } (S)}$.

Grosimea = 0,121 mm; $V = \dfrac{m}{\gamma} = \dfrac{A \cdot 0{,}1 \cdot \pi\,dlt}{2\,F \cdot \gamma}$; $0{,}1 = \dfrac{I}{S} = \dfrac{I}{\pi\,dl}$.

5.1.102. $m_{Ni} = S \times \text{grosimea} \times \gamma_{Ni}$

$t_{Ni} = 4{,}1$ h

$m_{Cr} = 2{,}19$ g; $t_{Cr} = 4{,}06$ min

5.1.105. 0,742 V

5.1.106. $\lg \dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -1{,}2$

5.1.107. $E_{eq} < 0{,}063$ V.

5.2.1. *b*) 3 moli.

5.2.3. $C_m = 1{,}55\ mol \cdot l^{-1}$.

5.2.4. $\alpha = 0{,}6$;

5.2.6. $C_m = 0{,}01$ molar; $[H^+]_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$; $[H^+]_2 = \frac{0{,}01}{5} \cdot 0{,}2 = 4 \cdot 10^{-4}$; $\frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = 3{,}3$,

5.2.8. $K_a = \alpha^2 \cdot C$; $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$;

5.2.9. $0{,}1125 \cdot 10^{-3}$ molar.

5.2.11. $[HO^-] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$; $[H^+] = 7{,}46 \cdot 10^{-12}$ — vezi (5.1).

5.2.12. $K_a \simeq 10^{-10}$.

5.2.13. $C_m = \frac{K_a}{\alpha^2} = 0{,}1$ molar; $[H^+] = \cdot \sqrt{K_a C_m} = 2{,}57 \cdot 10^{-3}$.

5.2.14. $C_m = \frac{[H^+]^2}{K_a} = 10^{-2}$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_m}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

5.2.15. $\alpha = 3{,}16 \cdot 10^{-4}$; $[H^+] = 3{,}16 \cdot 10^{-7}$; $[HO^-] = 3{,}16 \cdot 10^{-8}$.

5.2.17. $[H_3O^+] = [CH_3 - COO^-] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$; $[CH_3 - COOH] = 9{,}866 \cdot 10^{-2}$.

5.2.18. $K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$; $K_a = 4 \cdot 10^{-19}$; $C_m = 9{,}998 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-6} = 10^{-2}$.

5.2.19. $[H_3O^+] = 0{,}1\ mol \cdot l^{-1}$; $[Cl^-] = 0{,}0625\ mol \cdot l^{-1}$; $[NO_3^-] = 0{,}0375\ mol \cdot l^{-1}$.

5.2.20. $[H_3O^+]_1 : [H_3O^+]_2 = \sqrt{K_a} : \sqrt{K_a \cdot 0{,}2} = \sqrt{5}$.

5.2.25. *a*) $C_m = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{250} = 2 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 3{,}7$; $pOH = 10{,}3$.

b) Se calculează numărul de moli de acid din 250 ml soluție.

$\alpha = \frac{N'}{N}$ (5.4); $N = \frac{[H^+]}{\alpha} = 2 \cdot 10^{-3}$ moli; $2 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH; 20 ml sol. NaOH.

5.2.26. $[H^+]_{total} = 0{,}667 \cdot 10^{-2} + 0{,}333 \cdot 10^{-5} = 6{,}6733 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 2{,}17$.

5.2.27. $C_{m_1} = 0{,}025\ mol \cdot l^{-1}$; $[HO^-] = 0{,}025\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 12{,}39$; $C_{m_2} = 0{,}01\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 12$; $[H^+]_1$; $[H^+]_2 = 0{,}4$.

5.2.28. Total moli HCl : $10^{-3} + 0{,}2 = 0{,}201$; $C_m = 0{,}251\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 0{,}6$.

5.2.29. $5 \cdot 10^{-3}$ moli HNO_3 scoși; $C_{final} = 0{,}075\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 1{,}12$.

5.2.30. mol total $= 0{,}010402$; $[H_3O^+] = 0{,}026\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 1{,}58$.

5.2.31. $pH = 12{,}4$.

5.2.32. *a*) $pH = 3{,}17$; *b*) $pH = 3{,}51$.

5.2.33. $\alpha_1 = 0{,}0134$; $pH = 2{,}87$; $\alpha_2 = 0{,}0154$; $pH = 2{,}93$.

5.2.34. Total mol $HO^- = 0{,}01$ (NaOH) $+ 2 \cdot 10^{-3}$ (KOH) $+ 1{,}34 \cdot 10^{-4}$ (NH_4OH) $= 0{,}012134$; $[HO^-] = 0{,}02\ mol \cdot l^{-1}$; $pH = 12{,}3$.

5.2.35. $[H_3O^+]_1 = 0{,}083$; $[H_3O^+]_2 = 5{,}18 \cdot 10^{-3}$; $pH = 2{,}28$.

5.2.36. $[H_3O^+] = 1{,}41 \cdot 10^{-5}$; $pH = 4{,}85$.

5.2.40. $[H_3O^+] = 3{,}74 \cdot 10^{-13}$; $pH = 12{,}42$.

5.2.41. $C_m = 2 \cdot 10^{-2}$.

5.2.42. 40 ml.

5.2.43. V = ml soluție NaOH; $0{,}02 - 10^{-5} \cdot V = 2 \cdot 10^{-7} + 10^{-9} \cdot V$; $V = 1{,}999$ ml.

5.2.44. $C_m = 0{,}8$.

5.2.45. *a*) 0,83 cm^3; *b*) 10 ml.

5.2.46. $a + b = 400$; $6{,}027 \cdot 10^{-3}a - 5 \cdot 10^{-4}b = 4 \cdot 10^{-3}$; $a = 31{,}25$ cm^3.

5.2.47. a) $[H_3O^+] = 0{,}018$ mol · l^{-1}; $pH = 1{,}744$; b) 8,99 ml.

5.2.48. V = ml soluție cu $pH = 12$; 10^{-1} V ml soluție inițială.

5.2.52. $[H_3O^+] = 2{,}35 \cdot 10^{-5}$ mol . l^{-1}, $pH = 4{,}62$.

5.2.53. $[H_3O^+] = 6{,}32 \cdot 10^{-12}$ mol · l^{-1}; $pH = 11{,}2$; $\alpha = 1{,}58 \cdot 10^{-2}$.

5.2.54. $[H_3O^+] = 1{,}15 \cdot 10^{-9}$ mol . l^{-1}; $pH = 8{,}93$.

5.2.55. 3,16 ori $[HO^-] = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ moli · l^{-1}; $pH = 9{,}02$.

5.2.56. $[HO^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $pH = 11{,}19$.

5.2.57. $[CH_3 - COO^-] = 9{,}998 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}.

5.2.58. 0,04 mol.

5.2.59. $[H_3O^+] = 6{,}45 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1}; $pH = 5{,}2$.

5.2.60. $[HO^-] = 1{,}83 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}; $pH = 9{,}26$; $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$.

5.2.62. $[H^+] = 1{,}67 \cdot 10^{-6}$ mol . l^{-1}; $pH = 5{,}79$.

5.2.63. $[HO^-] = 10^{-6}$ mol . l^{-1}; $pH = 8$.

5.2.64. $[HO^-] = 3 \cdot 10^{-6}$ mol . l^{-1}; $pH = 8{,}48$; $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

5.2.65. 0,015 mol NaOH − $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol HCN = $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol NaOH exces; $[HO^-] = 0{,}0254$ mol · l^{-1}; $pH = 12{,}40$. Ținînd seama de $[HO^-]_{sare} = 3{,}16 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1}. Total $[HO^-] = 0{,}0254 + 3{,}16 \cdot 10^{-6}$; $pH = 12{,}41$.

5.2.66. $C_{sare} = 0{,}18$; $C_a = C_b = 0{,}36$.

5.2.67. $[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_{H_2O} \cdot K_{HA}}{C_{NaA}}}$; $K_{HA} = 10^{-3}$; $\alpha = 0{,}1$.

5.2.69. $[HO^-] = 5{,}14 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1}; $pH = 8{,}71$.

5.2.73. $[HCOOH] = 10^{-2}$ mol · l^{-1}; $[HCOONa] = 6 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $[H^+] = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}; $pH = 3{,}45$.

5.3. ECHILIBRE CU FORMARE DE COMPLECȘI

5.3.5. $[Zn^{+2}] = 3{,}789 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1};

5.3.6. $1{,}36 \cdot 10^{-6}$.

5.3.7. $\dfrac{(2x + 0{,}2)^2 \cdot x}{0{,}1 - x} = 10^{-21}$.

5.4. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

5.4.4. 60% CO; $\rho_0 = 1{,}67$ g · l^{-1}.

5.4.5. $1 + \alpha$ mol final; $K_c = \dfrac{4\alpha^2}{82\,(1 - \alpha^2)}$; $\alpha = 0{,}996$; % vol. = 99,8 CO; 0,2 CO_2;
% masă 99,686 CO_2, 0,314 CO_2.

5.4.6. $K_c = 90$ l · mol^{-1}; $K_p = 1{,}37$ atm^{-1}.

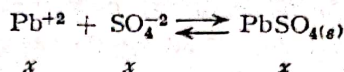
5.4.7. a) $K_c = 0{,}255$ mol$^{1/2}$ · l$^{-1/2}$.

5.4.8. $\rho = \dfrac{p \cdot \overline{M}}{RT} = 0{,}48$.

5.4.9. $K_p = 12$; 50%.

5.4.12. $[Ca^{+2}] = \sqrt{P_s} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $[Ca^{+2}]_{diluat} = 2{,}45 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}.

5.4.13. $C_{Pb^{+2}} \cdot C_{SO_4^{-2}} = 1,25 \cdot 10^{-6} > P_s$; se formează;



$$Pb^{+2} + SO_4^{-2} \rightleftarrows PbSO_{4(s)}$$
$$x \qquad x \qquad x$$

$(2,5 \cdot 10^{-4} - x)\,(5 \cdot 10^{-3} - x) = 2 \cdot 10^{-8}$; $x = 2,45 \cdot 10^{-4}$; $C_{Pb^{+2}} = 2,5 \cdot 10^{-4} - 2,45 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol · l⁻¹.

5.4.14. $P_{PbSO_4} < P_{CaSO_4}$; $C_{1(SO_4^{-2})} < C_{2(SO_4^{-2})}$; $C_{1(Ba^{+2})} > C_{2(Ba^{+2})}$.

5.4.15. Din (5.26); $C_{SO_4^{-2}} = \sqrt[3]{\dfrac{P_{Ag_2SO_4}}{4}} = 0,0144$ mol · l⁻¹; $1,6026 \cdot 10^{-3}$ moli Ag_2SO_4, respectiv SO_4^{-2} după dizolvare. $V = \dfrac{1,6026 \cdot 10^{-3}}{0,0144} = 0,111$ l.

5.4.16. $S_{Ag_2CO_3} = C_{CO_3^{-2}} = \sqrt[3]{\dfrac{P_s}{4}} = 1,27 \cdot 10^{-4}$ mol · l⁻¹; $S_{Ag_2CO_3} = 0,0351$ g · l⁻¹.

5.4.17. $C_{Ca^{+2}} \cdot C_{SO_4^{-2}} = 1,875 \cdot 10^{-7} < 2,4 \cdot 10^{-5}$; nu se formează.

$C_{Cl^-} = 2C_{Ca^{+2}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol · l⁻¹; $C_{H^+} = 2C_{SO_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

5.4.18. $C_{1Ba^{+2}} \cdot C_{1SO_4^{-2}} = 1,25 \cdot 10^{-5} > 1,5 \cdot 10^{-9}$; $C_{2Ba^{+2}} \cdot C_{2SO_4^{-2}} = 5 \cdot 10^{-9} > 1,5 \cdot 10^{-9}$ mai există precipitat.

$$(10^{-4} - x)\,(5 \cdot 10^{-5} - x) = 1,5 \cdot 10^{-9};\quad x = 2,89 \cdot 10^{-5}.$$
$$C_{fBa^{+2}} = 10^{-4} - 2,89 \cdot 10^{-5} = 7,11 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot l^{-1}.$$

5.4.19. $P = C^2_{Ag^+} \cdot \dfrac{1}{2}\, C_{Ag^+} = 10^{-12}$; $\dfrac{200}{1000} \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} = 2,52 \cdot 10^{-5}$ moli Ag^+.

5.4.20. $P = \dfrac{1}{2} \cdot C_{HO^-} \cdot C^2_{HO^-} = \dfrac{1}{2} \cdot C^3_{HO^-} = 3,42 \cdot 10^{-3}$; $pH = 11,53$.

6. PROBLEME RECAPITULATIVE

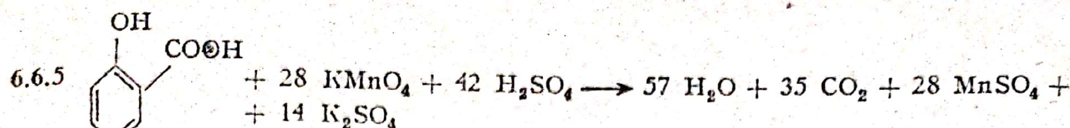
6.1. XCl_nYCl_{n+1}; $6,2\,n = A$; $\dfrac{100\,(71\,n + 35,5)}{86} = A + 35,5\,n + A + 1 + (n + 1) \cdot 35,5$; $n = 5$; $A = 31$; PCl_5; SCl_6.

6.2. $0,67 = \dfrac{2 + M_A}{2 \cdot 22,4}$; $M_A = 28$; A = CO; B = CO_2; 0,1 moli $BaCO_3 \longrightarrow$ 0,1 moli CO_2; 33,3% proc. de volum; 44% procent de masă; $P_{CO} : P_{CO_2} = 2$.

6.3. x = moli Cl_2 reacționați cu H_2; $\dfrac{8,96}{22,4} = 2x + \dfrac{21,3}{71} \cdot x$; $x = 0,1$, 0,2 moli Cl_2 exces; $2 \cdot 119\,y + 2 \cdot 166\,(0,2 - y) = 61,7$; 0,1 moli KBr și 0,3 moli KI.

6.5. Cenușa: $FeS_2\,(600 - x) + Fe_2O_3 \left(\dfrac{2x}{3}\right)$ + impurități (400) $= 1000 - \dfrac{x}{3}$; 100 kg cenușă $\longrightarrow$ 3,91 kg S $\longrightarrow$ 7,33 kg FeS_2 nears; $\left(1000 - \dfrac{x}{3}\right) 7,33 = 100\,(600 - x)$

$x = 540$ kg FeS_2 ars; gaze finale: 4,95 kmoli O_2 (5,95%); 69,3 kmoli N_2 (83,15%) 9 kmoli SO_2 (10,9%).



6.6.5 (acid salicilic: OH, COOH) $+ 28\ KMnO_4 + 42\ H_2SO_4 \longrightarrow 57\ H_2O + 35\ CO_2 + 28\ MnSO_4 +$
$+ 14\ K_2SO_4$

$E_{ac} = \frac{138}{28} = 4{,}928$ ($4C^{-1}$, C^{+1}, C^{0}, C^{+3} vor pierde electroni pentru a ajunge la C^{+4}. Total 28 e^-).

$V = 280\ cm^3$.

6.7. 4,5 g Al, 6,4 g Cu, 2,1 g Fe.

6.8. 400 g soluție; 0,2 moli; $Q_{diz} = 15{,}316$ kJ.

$Q = mc\Delta t$; $\Delta t = 9{,}16$; $\Delta H_{neutr.} = -57{,}27$ kJ/echivalent.

0,1 moli $H_2SO_4 \longrightarrow 0{,}2\ E$; $Q_1 = 0{,}2 \cdot 57{,}27 = 11{,}454$ kJ.

$Zn/H_2SO_4/Cu$ pilă ireversibilă ($Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{+2}$; $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$); $Pb/PbSO_4$, H_2SO_4/Cu (pasivarea electrodului de Pb).

6.9. $\varepsilon_1 = \varepsilon_{calomel} + \varepsilon_{Mg/Mg^{+2}}$; $\varepsilon_{Mg^{+2}/Mg} = \varepsilon^{\circ} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-1} = \varepsilon^{\circ} - 0{,}0295 = -2{,}3405$;

$\varepsilon^{\circ}_{Mg^{+2}/Mg} = -2{,}37$ V; $\varepsilon_2 = \varepsilon_{calomel} - \varepsilon_{Fe^{+2}/Fe}$; $\varepsilon_{Fe^{+2}/Fe} = \varepsilon^{\circ} + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-2} = \varepsilon^{\circ} - 0{,}059 -$
$- 0{,}449 = \varepsilon^{\circ} - 0{,}059$; $\varepsilon^{\circ} = -0{,}44$ V; pila: $Mg/Mg^{+2}//Fe^{2+}/Fe$. $E = -0{,}44 + 2{,}37 = 1{,}93$ V.

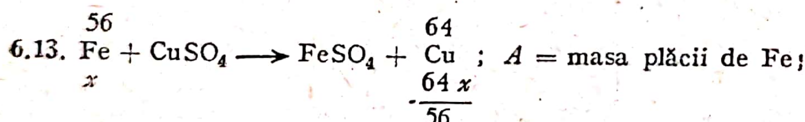
6.10. 0,1 at gram; $\Delta H = -232{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta G = -230{,}75$ kJ; $\Delta G = Z \cdot F \cdot E$; $E = 1{,}2$ V.

6.11. $\lg [H^+] = \frac{0{,}263 - 0{,}242}{0{,}059} = 3{,}56 \cdot 10^{-1}$; $C_m = 0{,}44$.

6.12. $\varepsilon_{cat} = \varepsilon^{\circ} + \frac{0{,}059}{2} \lg [Zn^{+2}]_t - \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{1}{k} [NH_3]^4$

$\varepsilon_{cat} = 0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} - \frac{0{,}059}{2} \lg 25 \cdot 10^8$; $\varepsilon_{cat} \sim -1$ V.

Dacă se complexează unii cationi dintr-un amestec, potențialul catodic se negativează și valorile potențialelor se vor distanța.



6.13. $\underset{x}{\overset{56}{Fe}} + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + \underset{\frac{64x}{56}}{\overset{64}{Cu}}$; A = masa plăcii de Fe;

$A - x + \frac{64x}{56} = A + 0{,}4$; $x = 2{,}8$; 3,2 g Cu depus; $Q = 9\,650\ C = 2{,}68$ Ah.

6.14. c) $m \approx 0{,}184$ g.

6.16. $\frac{0{,}08 = k[1]^{n_A}[0{,}5]^{n_B}}{0{,}02 = k[0{,}5]^{n_A}[0{,}5]^{n_B}}$; $n_A = 2$, respectiv $n_B = 1$; $v = k[NO]^2 \cdot [Cl_2]$.

6.17. $v = k[A]^2$.

6.18. Se determină ordinul de reacție din expresia vitezei, folosind unitatea de măsură $<[A]^n> = \frac{mol^2}{l^2}$; ordinul 2.

$k = 0{,}4\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

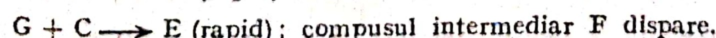
6.19. c).



6.20. $A + C \longrightarrow D + F$ (lent)



$F + B \longrightarrow G$ (rapid)



$G + C \longrightarrow E$ (rapid); compusul intermediar F dispare.

6.21. $[O_2] = 6{,}55 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1};
$v = 26{,}88 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1} · s^{-1}.

6.22. a) $k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right]$; $k = 1{,}33$ mol^{-1} · l · min^{-1};

b) $t_1 = 15$ min; $t_2 = 5$ min; $t_3 = 2{,}14$ min; $t_4 = 1$ min.

6.23. $K = -(-0{,}585 \cdot 10^{-4})\,2{,}3016 = 1{,}346 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}; $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$;

$A = 1{,}61 \cdot 10^{13}$ s^{-1}; $A = \rho \cdot z$;

b) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{0{,}4 \cdot p_0}$; $t = 15\,663{,}089$ sec $= 4{,}35$ h.

6.24. a) $k = 4{,}462 \cdot 10^{-3}$ h^{-1}; $t_{1/2} = 155{,}3$ h;

b) $k_{100h} = \frac{1}{100} \ln \frac{0{,}5}{C_t}$.

$C_t = 0{,}32\%$; $\eta = \frac{0{,}5 - 0{,}32}{0{,}5} \cdot 100 = 36\%$.

6.26. $p_0 = C_0RT$; $p = C_0(1+\alpha)\,RT$; $\frac{p_0}{p} = \frac{1}{1+\alpha}$; $k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1+\alpha}$; $\alpha = 0{,}305$;

$p = 1{,}322 \cdot 10^5$ N/m^2.

6.27. $C_0 = 0{,}5$ mol · l^{-1}; $C_t = 0{,}1$ mol · l^{-1}; $v_1 = 5\,v_2$.

6.28. $\lambda = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{N_0}{N}$; $N_0 = \frac{2 \cdot 0{,}29 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{87} = 4 \cdot 10^{21}$ nuclee; $N = 3{,}9 \cdot 10^{21}$ nuclee.

6.31. a) Din unitățile de măsură ale factorului preexponențial, ordinul de reacție este 1; $V_g = k \cdot C_0$; $V_e = k \cdot C_0^2$ (ord. 2)

b) număr mai mare de ciocniri; c) nu există radicali liberi.

6.33. I $m_{H_2O} = 19{,}6$ kg; $m_{HNO_3} = 43{,}9$ kg (27,18% HNO_3).

II $m_{H_2O} = 24{,}5$ kg; $m_{HNO_3} = 39$ kg (24,14% HNO_3).

$v_1 = k\,[C_6H_6]\left[\frac{43{,}9}{63 \cdot V}\right]$; $v_2 = k\,[C_6H_6]\left[\frac{39}{63 \cdot V}\right]$; $\frac{v_1}{v_2} = 1{,}125$.

6.34. $-10°C/0°C$: $Q_1 = mc\Delta T = 418$ J; topirea gheții $Q_2 = n \cdot \Delta H_{top} = 6\,734{,}4$ J; apă $0°/100°C$: $Q_3 = mc\Delta T = 8360$ J; vaporizare $Q_4 = n\Delta H_{vap} = 45\,051$ J; Total 60 563,4 J.

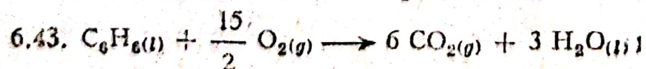
6.39. $\Delta U = Q - p\Delta V$; $Q = \Delta U + p\,(V_g - V_e)$; $Q = \Delta U + pV_g$; $\Delta U = Q - RT$;

$\Delta U = 40{,}84 - \frac{8{,}31 \cdot 373}{1\,000} = 37{,}75$ kJ.

6.41. $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Peste anumite valori apar reacții secundare de descompunere în elemente a produșilor de reacție.

Aplicație: $T > 1709$ K (în practică reacția are loc la 1700 K).

6.42. $T > 686°C$; se lucrează practic între 650–900°C.



6.43. $C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2} O_{2(g)} \longrightarrow 6\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(l)}$;

$\Delta H^c = 6\,H^f_{CO_2} + 3\,H^f_{H_2O} - H^f_{C_6H_6}$

$\Delta H = -3132{,}9$ kJ · mol^{-1}; $\Delta H_{298} = -3132{,}9$ kJ · mol^{-1} $- 1{,}5 \cdot 2 \cdot 4{,}18 \cdot 298 \cdot$
$\cdot \frac{1}{1\,000}$ kJ · mol^{-1} $= -3129{,}19$ kJ · mol^{-1}.

6.44. $\frac{\Delta G_T - \Delta H_0}{T} = \left(\frac{G_T - H_0}{T}\right)_{C_2H_2} + 3\left(\frac{G_T - H_0}{T}\right)_{H_2} - 2\left(\frac{G_T - H_0}{T}\right)_{CH_4} =$

$= -52,6$ cal · mol^{-1} . grad^{-1};

$\frac{\Delta G_T}{T} = \frac{\Delta G_T - \Delta H_0}{T} + \frac{\Delta H_0}{T}$; $\frac{\Delta G_T}{1773} = -52,6 + \frac{90\ 700}{1\ 773} = -1,44$

$\Delta G_T = -2,56$ kcal; reacția are loc.

6.45. $[AB] = \frac{2 \cdot 0,093}{6}$ mol · l^{-1}; 30,23% A_2; 63,56% B_2; 6,21% AB.

6.46. $\frac{v_1}{v_1'} = \frac{k_1 [PCl_5]}{k_1 [2\,PCl_5]} = \frac{1}{2}$; $\frac{v_2}{v_2'} = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[2\,PCl_3]\,[2\,Cl_2]} = \frac{1}{4}$.

6.47. $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}\frac{[NH_3]}{[H_2]^{3/2}}$; se verifică $k = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$.

6.48. $K_c = \left(\frac{V}{x}\right)^{1/2} l^{1/2} \cdot mol^{-1/2}$ (V = volumul vasului; x = moli la echilibru)

$SO_2 : O_2 = 4 : 3$.

6.49. Inițial 2 mol · l^{-1} HCl, 0,75 mol · l^{-1} O_2; final 0,5 mol · l^{-1} O_2; $K_c = 0,125$ l · mol^{-1}.

6.50. x = moli C_3H_8 reacționați; $\frac{1,4}{2,1} = \frac{1}{1+x}$; $x = 0,5$; $K_p = 0,7$ atm; $K_x = 0,33$ moli.

6.51. $K = \frac{0,8^2}{(1-0,8)\,(x-0,8)}$; $x = 1,6$ moli alcool.

6.52. $\alpha = 33,3\%$; $K_p = 0,625$ atm; $K_c = 7,6 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}.

6.53. De 2 ori.

6.54. $K_p' = \frac{1}{K_p} = 0,0417$ atm; $K_p' = \frac{\frac{xRT}{v}\left(2 + \frac{xRT}{v}\right)}{(0,75 - x)\cdot\frac{RT}{v}}$; $x = 0,015$; $\alpha = 2\%$.

6.55. $\rho = \frac{pM}{RT}$; $\overline{M} = 33,32$ g · mol^{-1}; $33,32 = \frac{x}{100}\,32 + \frac{100-x}{100}\,48$;

$x = 91,75\%$ O_2; 8,25% O_3; consumat: 12,375 moli O_2; inițial: 104,125 moli O_2;

$a\% = \frac{12,375}{104,125} \cdot 100 = 11,88\%$;

$K_p = \frac{X^2_{O_3}}{X^3_{O_2} \cdot p} = 0,00587$ atm^{-1}; $K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = K_p(RT)^1 = 1,829$ l · mol^{-1}.

6.56. $M = 82,5$; $K_p = 0,046$ atm.

6.57. 51,4 atm.

6.58. $p = \frac{nRT}{V}$; $0,041 = \frac{\left(0,4\frac{RT}{V}\right)\left(0,4\frac{RT}{V}\right)}{(x-0,4)\frac{RT}{V}}$; $x = 64,4$ moli.

6.62. $K = 50$; 0,1 mol H_2; 1,4 mol I_2; 2,7 mol HI.

6.63. $C_m = \frac{22}{36,5}$ mol · l^{-1}; după diluare $C_m = \frac{22}{6 \cdot 36,5}$ mol · l^{-1}; raportul $\frac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_2} = 6$.

6.64. $[H_3O^+] = 0,6$ molar.

6.65. $V = 0,33$ ml soluție HCl.

6.66. $V = 19,2$ ml.

6.67. a) $\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{n_2}}{C_{n_1}}$; $C_{n_2} = 0,2$; 1000 ml sol .... 0,2 · M
250 3,7
M = 74

$C_nH_{2n}O_2 = 74$; $n = 3$; $C_2H_5 - COOH$; b) $K_a = C\alpha^2$; $\alpha = 0,008$; c) $\alpha_2 = 0,08$; $C_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ molar; $V = 2,5 \cdot 10^4 - 250 = 24\,750$ ml apă; d) La echilibru (moli): $0,2 - 0,1 = 0,1$ acid; $16 - 0,1 = 15,9$ acid; 0,1 ester; $60 + 0,1 = 60,1$ apă; $K_c = 3,78$.

6.68. $[HO^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}; $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-13}$ mol · l^{-1}; $pH = 12,6$; $pOH = 1,4$.

6.69. V ml soluție HCl adăugați $2 \cdot 10^{-4}$ V moli HCl adăugați
1000 ml amestec .... 0,05 moli HCl
(50 + V) ml amestec .... $2 \cdot 10^{-4}\ V - 5 \cdot 10^{-3}$; $V = 50$ ml sol · HCl.

6.70. $\frac{50 \cdot 0,2 - 100\ C_n}{50 + 100} = 10^{-2}$; $C_n = 0,085$.

6.72. V = ml sol · bază: $20 - 0,1\ V = 0,02 + 10^{-4}\ V$; $V = 99,85$ ml.

6.73. $pH = 7$.

6.74. $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C_s}$, unde: $[HO^-] = 7,41 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1};
$K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$; $K_a = \alpha^2 C_{acid}$; $\alpha = 1,34 \cdot 10^{-2}$.

6.75. $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4Cl}}{K_{NH_4OH}}}$; $K_{NH_4OH} \approx 10^{-5}$; $\alpha = 0,031$.

6.76. $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = 5,55 \cdot 10^{-10}$; $K_h = \alpha^2 \cdot C$; $C = 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

6.77. 0,1 moli NaCN; [NaCN] $= 5 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}; $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[HO^-]^2}{C}$; $[HO^-] = 1,118 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $pOH = 2,95$; $pH = 11,05$.

6.78. 0,1 mol · l^{-1} NaOH (exces). $pH = 13$; 0,05 mol · l^{-1} NaCN; $[HO^-] = 1,118 \cdot 10^{-3}$; $[HO^-]_{total} = 1,0118 \cdot 10^{-1}$ mol · l^{-1}. $pH = 13,005$. *Obs.* Se observă că hidroliza sării nu influențează (în acest caz) sensibil pH-ul soluției.

6.79. 0,1 mol · l^{-1} HCN (exces); 0,05 mol · l^{-1} NaCN; soluție tampon. $K_a = \frac{[H^+]\,C_s}{C_a}$; $[H^+] = 8 \cdot 10^{-10}$ mol · l^{-1} · $pH = 9,096$.

6.80. Final 2 200 ml sol; 0,1 moli NH_4Cl; 0,1 moli NH_4OH. (sol. tampon).

$K_b = \frac{[HO^-]\,C_s}{C_b}$; $C_s = C_b$; $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}; $pH = 9,3$.

6.81. $5 \cdot 10^{-4}$ moli $[H^+]$ exces; $[H^+] = 10^{-2}$ mol · l^{-1}; $[Na^+] = 6 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $[Cl^-] = 16 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $pH = 2$. $[Ag^+] \geq 6,25 \cdot 10^{-9}$; x = vol · sol · $AgNO_3$

$$\frac{x \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-3}}{x + 50} \geq 6,25 \cdot 10^{-9}; \quad x = 3,33 \text{ ml}; \quad S = \sqrt{P_s} = 10^{-5}.$$

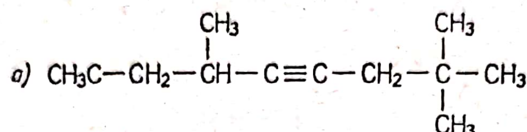
6.82. $[S^{-2}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = 1,44 \cdot 10^{-20}$ mol · l^{-1};
$[Zn^{+2}] = 1,73 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}, respectiv 1,12 g · l^{-1}.

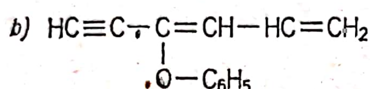
6.83. x = mol AgBr dizolvat; y = moli AgCl dizolvat; $(x + y)\,x = 5 \cdot 10^{-13}$; $(x + y)\,y = 1 \cdot 10^{-10}$; $x = 4,987 \cdot 10^{-8}$; $y = 9,975 \cdot 10^{-6}$.

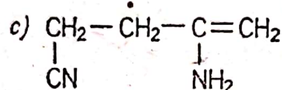
6.84. $[Cl^-] = 10^{-7}$ mol · l^{-1}; $[Ag^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 10^{-3} = 10^{-6}$ mol · l^{-1}; $[Cl^-] = 10^{-4}$ mol · l^{-1}. Această valoare reprezintă concentrația ionilor Cl^- în soluție. Au precipitat $0,999 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} Cl^-; necesari: $10^{-4} + 0,999 \cdot 10^{-3} = 1,099 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} Cl^-.

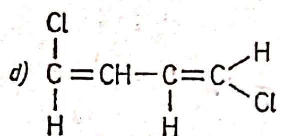
7.1. *a)* 4-Etil-6 (1, 2-dimetil-pentil)-undecan;
b) 5,7-Dimetil-4 (2'-metil-propil) 2-octena;
c) 1-Izopropil, -4-metil-ciclohexan;
d) 4-Izopropil-1-metil -ciclohexena;
e) 3-Metil-6 (1'-metil-2'-butin-il)-1-octen-7-ina;
f) Clorură de 2-hidroxi-4-metoxi-pentanoil;
g) Di-(β-hidroxietil) amina;
h) Acid 5-amino-3-oxo-ciclohexan carboxilic;
i) 4 Carboxi-1,5-heptadiena;
j) Acid-3-amino-2 hidroxi-4-oxo-5-hexenoic;
k) Acid-2-carbetoxi-ciclohexan carboxilic;
l) S-1-cloretilamina; izomenul levogir (Sinister).

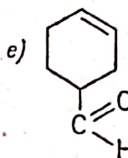
7.2.

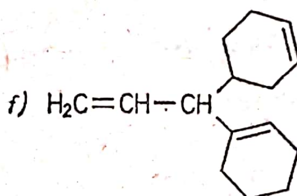


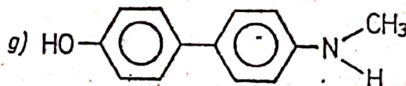


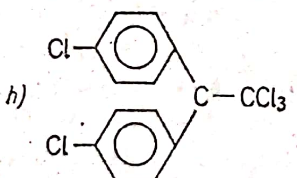


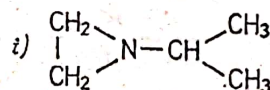












7.3. *a)* 2-Dimetil-7-metil-octan;
b) 3,3-Dimetil-, 4-metil 4 (1',1'-dimetil-propil) heptan;
c) 1,3 Hexadien-5-ină;
d) Vinoxi-toluen;
e) Acid 2-formil ciclohexan carboxilic;
f) 2-Metil-2-propanol;
g) O-Dimetil-*p*-hidroxi anilina.

7.4. *a)* $(CH_3)_n$; singura posibilitate pentru această formulă brută este C_2H_6. Hibridizare sp^3.

7.5. $X = C_6H_6$; $Y = C_2H_2$ $V_1 \longrightarrow$ ciclohexan scaun;
$V_2 \longrightarrow$ ciclohexan baie.

7.6. Se determină numărul atomilor de C din relația:

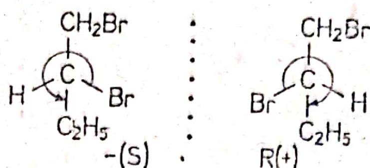
$$2{,}49 \cdot 28{,}9 = 12x + 2{,}4x; \qquad x = 5.$$

b) neopentan < izopentan < *n*-pentan
Neopentanul, căci prezintă un singur tip de atomi de C la care poate avea loc substituția.

7.7. *a)* Se determină n (numărul atomilor de C) din relația:

$$3{,}36(14n + 160) = 22{,}4 \cdot 32{,}4 \qquad n = 4.$$

b) Butena-1



7.8. Dacă x reprezintă numărul de moli de alchenă, la 1 mol amestec, avem 1-x moli C_nH_{2n} ;
Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} \dfrac{1-x}{x} = 1{,}5 \\ 40{,}8 = 14n \cdot x + (14n - 2)(1 - x) \end{cases} \qquad \begin{cases} n = 3; \\ x = 0{,}4 \text{ moli } C_3H_8; \; C_3H_6; \; C_3H_4. \end{cases}$$

b) C_3H_4 se identifică prin reacția Tollens $Ag^+C^- \equiv C - CH_3$.

7.9. Datele problemei indică o alchină. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 4 \\ x + y - 2x = 2 \end{cases} \qquad \begin{aligned} &C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 \longrightarrow n\, CO_2 + (n-1)\, H_2O \\ &3\, H_2 + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow 3\, H_2O. \end{aligned}$$

Rezultă că $\dfrac{3n+2}{2}$ volume oxigen $= \dfrac{4 \cdot 2{,}5}{5}$; C_5H_8; 2-pentină;

Izomerii: — de poziție și catenă ai pentinei și pentadienei;
— geometrici ai pentadienei 1,3;
— de ciclu.

7.10. Se calculează diferența între procentul de hidrogen din alchină și derivatul dihalogenat.

$$\frac{200\, n}{14\, n} - \frac{200\, n}{14\, n + 160} = 10{,}582; \qquad n = 4; \qquad C_4H_8.$$

b) 2-Butena corespunde datelor din problemă, căci cei 2 atomi de C asimetrici au putere rotatorie identică, avînd aceiași substituenți.
Alcoolul terț-butilic are $pK_a = 19$, avînd mai multe grupări CH_3 cu efect $+I$, ce mărește densitatea de $\bar{e}$ la atomul de oxigen alcoolic.

7.11. Dacă t este numărul nesaturărilor, din ecuațiile reacțiilor se obține un sistem de 2 ecuații

$$C_nH_{2n+2-2t} + Br_2 \cdot t \longrightarrow C_nH_{2n+2-2t} \cdot Br_{2t}$$

$$C_nH_{2n+2-2t} + \frac{3n+1-t}{2} O_2 \longrightarrow n\, CO_2 + (n+1-t)\, H_2O$$

$$\begin{cases} 0{,}3\,(14\,n + 2\,n - 2\,t + 160\,t) = 120{,}6 & t = 2; \\ 0{,}3\left(\dfrac{3n+1-t}{2}\right) = 2{,}55 & n = 6; \end{cases}$$

C_6H_{10} — 2-Metil-1,3 pentadiena *(cis și trans)*;
2,4-Hexadiena *(cis-cis, cis-trans, trans-trans)*.

7.12. A ⟶ pentena-1; D ⟶ 2-Metilbutena-2;
B ⟶ pentena-2; E ⟶ 3-Metilbutena-1.
C ⟶ 2-Metilbutena-1;

7.13. $M = 78$. Fiind o reacţie *S.E*, carbocationul cel mai stabil este $H_3C - \overset{+}{CH} - CH_3$, deci se formează cumen.

7.14. $C_{11}H_{16}$, *p*-Metil terţ-butilbenzen, acid tereftalic.

7.15. *a*) 0,01 moli AgCl; $M_{C_xH_{2x-6}} = 154{,}5$ g; C_9H_{12} mesitilen (1, 3, 5).

7.16. $m_H = 300$ g. Dacă cifra de nesaturare (*N.E.*) este $4 + x$, rezultă că există un ciclu benzenic, deci masa moleculară a lui *y* va fi $M = 78 - x + 46x$

$$\frac{78 - x + 46x}{4200} = \frac{6x}{300},$$ Compusul este *meta*-dinitrobenzen sau *para*-dinitrobenzen.

b) Nitrarea conduce la un procent mai mic, căci grupa NO_2 (— *E*, — *I*) dezactivează ciclul aromatic.

7.17. *a*) $N.E. = \frac{18 - 4}{2}$ şi singura posibilitate este anhidrida ftalică. Hidrocarbura este O-xilen.

b) Rezultă 2 produşi nitro: 1, 2, 3 şi 1,2 4 dimetil — nitrobenzen.

c) Prin ozonoliză rezultă: glioxal; metil glioxal; diacetil în raport 3 : 2 : 1.

7.18. $M_X = 106$; T = fenolftaleină;
X = ortoxilen; Z = anhidridă ftalică.

7.19. $CH_3-CH_2-CH = CHCl$. Reactivitate scăzută datorită conjugării $p-\pi$.

7.20. Din produşii de reacţie se observă că reactanţii deci componenţii amestecului sînt CH_3I ⟶ 47,65 % şi C_2H_5I ⟶ 52,35 %.
Se lucrează după algoritmul problemelor de amestec.

7.21. A ⟶ propenă;
B ⟶ clorură de alil;
C ⟶ propan;
M ⟶ bromură de propil;
N ⟶ 2-clorpropan.

b) 1-clorpropena *trans* < 1 clorpropena *cis* < < 2 clorpropena < clorura de alil.

7.22. *a*) 1-clor 2-fenil etan; *b*) 1,3-diclor propan; *c*) 2-clor propan; *d*) 1,1-diclor propan; *e*) 2-clorpropena; 2,2-diclorpropan;

7.23. *a*) butena-1; *b*) butena-2; *c*) izobutena; *d*) propina.

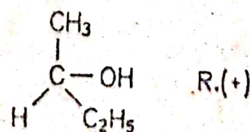
7.24. 2 clorbutan. Inversia Walden

7.25. *a*) 386,4 kg toluen $= \frac{420}{100} \cdot x$;

b) $o > p > m$.

7.26. *a*) Dacă $m_{AgBr} = 1{,}88$ g, atunci $C_xH_{x+1}Br = C_8H_9Br$.
b) A ⟶ *orto* — (tolil) brommetan, căci H — anhidrida ftalică, deci implică o structură *orto*.

7.27. *a*) $C_4H_{10}O$.



R.(+)

b) Din cei 7 izomeri va avea T_f cea mai mică eterul 2-metoxipropan.

7.28. $C_4H_{10}O$.

a) Alcoolul terțiar dă ușor reacția cu reactiv L u c a s.

b) Izobutena > 1-butenă, căci în mecanism *A.E* carbocationul terțiar mai stabil ca cel secundar.

7.29. $M = 46$; C_2H_5OH; $CH_3 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow \overset{\delta-}{O} - H$ acid slab; $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow$ $\longrightarrow C_2H_5CN \longrightarrow C_3H_7NH_2 \longrightarrow C_3H_7OH$

7.30. Alcool benzilic (X); $14{,}81 = \dfrac{16 \cdot 100}{14n + 10}$;

A $\longrightarrow C_6H_5-CH_2Cl$;

B $\longrightarrow C_6H_5-CH_2NH_2$.

7.31. A $\longrightarrow$ 2-Metil-2-pentanol; B $\longrightarrow$ 2-Metil-2-pentena; D $\longrightarrow$ propanal; E $\longrightarrow$ acetonă;

7.32. 1,6 hexadiol

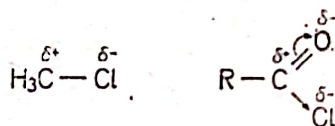
7.33. A $\longrightarrow$ *n*-pentanol; B $\longrightarrow$ 3-Metil-2-butanol; C $\longrightarrow$ Neopentanol;

7.34. 2-propanol și 2-butanol.

7.35. $M_x = 94$; $T_f = E_f \cdot \dfrac{m}{M}$; Fenol; m = masa substanței dizolvată într-un litru de soluție.

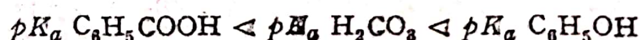
7.36. *a)* În soluție apoasă există ionul fenolat $C_6H_5\text{-}O^-$ cu efectul $(+E)$ mult mai mare ca al grupării OH și activarea ciclului aromatic este puternică.

b) Reacțiile de eterificare și esterificare ale fenolilor sînt transformări S_N2; gruparea fenolat este un reactant nucleofil mult mai energic ca fenolul și va acționa asupra unui substrat ce va conține un atom de C mai pozitivat ca:



c) Reacțiile de cuplare sînt transformări *SE* și-n acest caz fenolatul este substratul negativat.

d) Dizolvarea în NaOH și precipitarea fenolului din fenoxid cu CO_2, căci:



$$pK_a\ C_6H_5COOH < pK_a\ H_2CO_3 < pK_a\ C_6H_5OH$$

7.37. *m*-aminofenol < *p*-aminofenol < crezol < *meta*-nitrofenol < *p*-nitrofenol < 2, 4, 6 tri-nitrofenol.

7.38. Numai fenolatul hidrolizează și-n acest caz $pH \sim 11{,}5$.

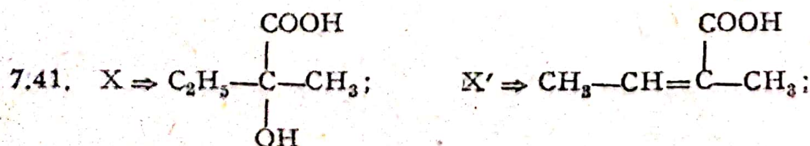
7.39. Eterul este $C_6H_{14}O$, 2-etoxi, 2-metil propan. Se ține cont că alcoolii terțiari suferă deshidratarea în prezența H_2SO_4, iar halogenurile de alchil terțiare suferă o dehidrohalogenare:

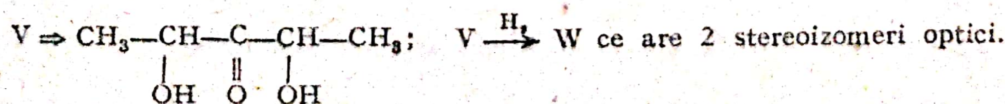


$$(CH_3)_3COK + CH_3CH_2Br \longrightarrow KBr + (CH_3)_3C-O-C_2H_5$$

7.40. Pirocatechina.

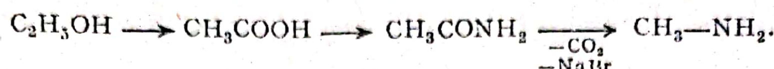
7.41.





7.42. *a)* $C_2H_5-NH_2$.

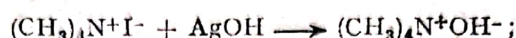
c) $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5CN \longrightarrow C_3H_7NH_2$.



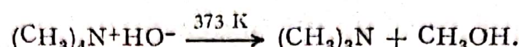
$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3CONH_2 \xrightarrow[-NaBr]{-CO_2} CH_3-NH_2.$$

7.43. Dacă precipitatul este galben s-a format AgI (0,01 moli). Rezultă 1 mol sare cuaternară $M = 201$.

Dacă se determină n din relația $4(14n + 1) = 60$ rezultă că au loc transformările:



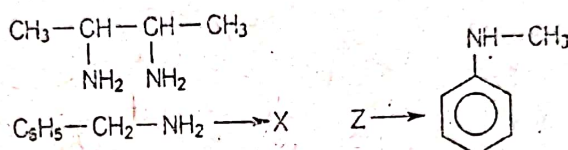
$$(CH_3)_4N^+I^- + AgOH \longrightarrow (CH_3)_4N^+OH^-;$$



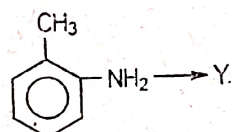
$$(CH_3)_4N^+HO^- \xrightarrow{373\ K} (CH_3)_3N + CH_3OH.$$

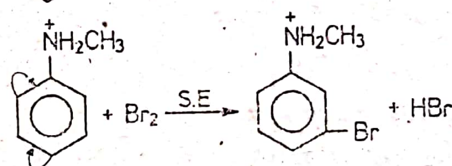
7.44. $C_4H_{12}N_2 + x\,CH_3MgI \longrightarrow C_4H_{12-x}(NH-MgI)_x + x\,CH_4$

$$x = \frac{88 \cdot 0,56}{22,4 \cdot 1,1} = 2$$



7.45.





7.46. A ⟶ anilina; B ⟶ N-metilanilina; C, C′ ⟶ *o* și *p*-toluidina; D ⟶ N-metil ortotoluidina; E ⟶ 2,4 dimetilanilina; F ⟶ N-metil 2,4 – dimetilanilina.

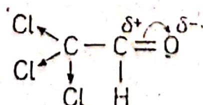
7.47. *p*-nitroanilina < anilina < N-metilanilina < *m*-fenilendiamina < *o*-fenilendiamina.

7.48. E ⟶ CH_3COOH; A ⟶ butanonă; C ⟶ neopentanol.

7.49. $M_A = 70$; $C_xH_6O_z = A$; $D = C_xH_{10}O_z$; A – are o legătură dublă în catenă și o legătură dublă $C=O$. A ⟶ aldehida crotonică.

7.50. *a)* $n = 3$. A ⟶ 2-metil-pentena-2; B ⟶ propionaldehida; D ⟶ acetona.
b) reactivitatea lui B este mai mare ca a lui D, căci cele două grupe $CH_3(+I)$ micșorează puterea electrofilă a carbonului carbonilic.

7.51.



$Cl_3C-CH=O$ (δ^+ C, δ^- O) Cloralul mai reactiv ca CH_2O

7.52. În cuptor au loc reacțiile: $2\,CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\,H_2$



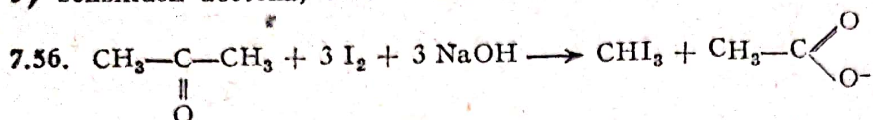
$$CH_4 \longrightarrow C + 2\,H_2$$

Procentele volumice arată că $13\,l\,C_2H_2$ rezultă din $(2 \cdot 13 + 10,5 + 27)\,l\,CH_4$, deci din 2000 m^3 se formează 409,449 m^3 C_2H_2. Șirul de transformări este: $C_2H_2 \longrightarrow CH_3CHO \longrightarrow CH_3-CH=CH-CHO \longrightarrow CH_3(CH_2)_3OH$; masa butanolului = 676,39 kg.

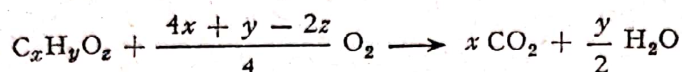
7.53. La reacția Cannizaro (*a*) și condensarea benzoinică (*b*) pot lua parte C_6H_5CHO și CH_2O. Datele problemei arată că substanța este aldehida benzoică.

7.54. $Cl_3CHO > CH_2O > C_6H_5CHO > CH_3COCH_3 > (C_6H_5)_2\ CO$.

7.55. *a)* 1. 2-Metil-3-hidroxi pentanal; 2. hexanol-4-onă-2; 3. diacetonalcoolul (5% în amestec)
b) benziliden acetona, dibenziliden acetona etc.



7.56. $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3\ I_2 + 3\ NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3-C\overset{O}{\underset{O^-}{\lessgtr}}$



7.57. X $\longrightarrow$ $CH_2{=}CH-CHO$; Y $\longrightarrow$ propanol; Z $\longrightarrow$ acid acrilic.
Adiția HCl se realizează invers regulei lui Markovnikov.

7.58. Din datele problemei rezultă că poate fi un acid, deci formula $C_xH_yO_z$.

$$C_xH_yO_z + \frac{4x + y - 2z}{4}\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + \frac{y}{2}\ H_2O$$

Se rezolvă sistemul ce dă soluția pentru $z = 2$.

$$\begin{cases} 4x + y - 2z = 26 \\ 12x + y + 16x = 102 \end{cases}$$ Acidul $C_5H_{10}O_2$: 2-Metil-butanoic.

7.59. 3,5-dimetil benzaldehidă.

7.60. $\frac{12n}{14n + 32} \cdot 100 = 6{,}66$; $n = 2$

7.61. $C_5H_8O_2$.

7.62. Acidul ciclopropan dicarboxilic; izomerul *cis* și izomerul *trans* (+) și (−).

7.63. $HCOOH + 2\ HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\ HCl + CO_2$.

7.64. CH_3COOH; acid slab; conjugarea $p - \pi$.

7.66. Se determină existența unei singure grupări carboxil din relația: $n = \frac{148 \cdot 30}{0{,}444 \cdot 10^4}$. Se rezolvă apoi sistemul.

$$\begin{cases} \frac{x}{y} = 1{,}125 \\ 12x + y = 116 \end{cases} \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH-COOH$$ Acidul *cis* are caracter mai acid.

7.67. Numai acidul ftalic formează o anhidridă; 0,1 moli H_2O provin din 0,1 moli acid ftalic $C_m\% = 40\%$.

Acizi:	C_6H_5COOH	$C_6H_4(COOH)_2$ *meta*	$C_6H_4(COOH)_2$ *orto*
K_a:	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$28{,}7 \cdot 10^{-5}$	$121 \cdot 10^{-5}$

7.68. Formula celor 2 esteri este $C_{m+n+1}H_{2m+2n+2}\ O_2$. Se determină formula brută din formula procentuală $\rightarrow (C_{3,5}H_7O)_2$.

A $\longrightarrow$ acid-2-metil butanoic; A′ $\longrightarrow$ 2-metil-2-butanol;

B $\longrightarrow$ acid acetic; B′ $\longrightarrow$ alcool etilic.

7.69. Y – propena; X – propan. Se notează cu x numărul de kmoli de propan transformat; $1{,}25 + x = 2{,}25$ $x = 1$ kmol.
a) propenă $\longrightarrow$ acetonă $\longrightarrow$ alcool terțbutilic $\longrightarrow$ clorură de terțbutil $\longrightarrow$ cianură de terțbutil $\longrightarrow$ acid trimetilacetic.

7.70. Acid butenon-benzoic.

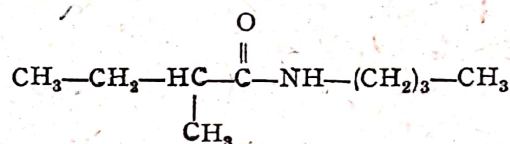
7.71. R ⟶ clorură de acetil; N ⟶ CH_3COOH; M ⟶ butenă 2; G ⟶ alcool izobutilic; F ⟶ 2-Aminobutan; E ⟶ formamidobutan; B ⟶ metil butanoic; F ⟶ dimetilamina; A ⟶ N-dimetil-2-metil-butanamidă.

7.72. Se determină masa molară a substanței A din relația $\pi = \frac{C}{M} RT$, unde $C = \frac{m}{V}$.
$\cdot \frac{2{,}492 \cdot 10^5}{1{,}013 \cdot 10^5} = \frac{18}{M} \cdot 24{,}6 \cdot M = 180.$ Se determină numărul de atomi de oxigen: $\frac{12x + y + 16z}{100} = \frac{16\,z}{53{,}3}$; $\frac{180}{100} = \frac{16\,z}{53{,}3}$; $z = 6$.

Compusul B are masa molară $12x + y + 16\,(6 + t)$ și se determină prin același procedeu, $t = 1$. Se determină că substanța A = glucoză $C_6H_{12}O_6$ și B este acidul gluconic ($C_6H_{12}O_7$). Nr. de izomeri $= 2^3$.

7.73. benzen ⟶ ciclohexan ⟶ ciclohexanonă ⟶ 1-fenil-1-ciclohexanol ⟶ fenil-ciclohexanonă ⟶ $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-COOH$.

7.74. A ⇒ N-butil-2 metil-butanamidă:



7.75. $O_2N-CH_2-COOOCH_3$, $C_5H_5NH^+$, $R-\overset{+}{N}H_3$, CH_3-OH, $>CH-\overset{(+)}{C}<$

$Cl_2CH-CO\bar{O}$, CH_3-CONH_2, $O_2N-C_6H_4-\overset{+}{N}H_3$, $(CH_3)\,\overset{+}{O}H$

7.76. Spre dreapta: *c)* și *e)*.

7.77. *b), c), a), d)*.

7.78. *i), f), b), d), j), g), a), c), e), h)*; cea mai slabă bază *i)*.

7.79. $[HO^-] = \sqrt{K_b c}$; $[H_3O^+]_1 = 1{,}41 \cdot 10^{-12}$; $[H_3O^+]_2 = 7{,}9 \cdot 10^{-12}$.

7.80. $Ka = 10^{-10}$; $[H^+] = \sqrt{K_a C} = 10^{-6}$; $pH = 6$. Ținînd seama de $[H^+]$ din apă $(10^{-6} + 10^{-7})$; $pH = 5{,}95$.

7.81. *a)* $K_{HCN} = 4 \cdot 10^{-10}$; $pKa = 9{,}39$; *b)* $C_m = 10^{-2}$; $[CN^-] = 2 \cdot 10^{-6}$.

7.82. $Ka = \alpha^2 C$; $\alpha = 10^{-2}$;

7.83. $r = 6{,}43$; $pKa = 4{,}74$.

7.84. $K_h = \frac{K_{H_2O}}{Ka} = \frac{[HO^-]^2}{C}$; $pH = 8{,}45$; Se accentuează caracterul bazic.

7.85. Pentru soluția cu pKa_1.

7.86. Electrofili: *c), d), f), h)*.

7.87. *a)* AN; *b)* S.N.; *c)* S.R.; *d)* S.E.; *e)* S.E. *f)* A.E.; *g)* S.N.

7.88. (1A) reacție exotermă; (1B) reacție endotermă, compuși intermediari (probabil catalizator).

7.89. *a)* 3, *b)* 6, *c)* 4, *d)* 2, *e)* 1, *f)* 5, *g)* 7.

7.90. *b)*; *d)*.

7.91. *a)* are loc în mediu bazic; *b)* spre stînga; *c)* da (SN_2); *d)* nu.

7.92. *a*), *e*), *g*), *h*) nu au loc; *b*) $C_6H_4(CCl_3)_2$(*SR*); *c*) $CH_3—C(CN)(OH)—CH_2—CH_3$ (*AN*) *d*) C_6H_5 + + Na^+ + H_2O (neutral.); *f*) $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH$ (*AE*); *i*) HOOC—CHBr—CHBr—COOH (*D* și *L*, racemic) (*AE*); *j*) HOOC—CHBr—CHBr—COOH (mezo (*AE*).

7.93. În ordine descrescătoare a caracterului acid: $C_6H_5—COOH$, H_2CO_3, C_6H_5OH.

7.94. *a*) $+H_2O$; B) $+HCl$ (amfolit). (A)

8. REACȚII ALE COMPUȘILOR ORGANICI ȘI APLICAȚIILE LOR TEHNOLOGICE

8.1. REACȚIA DE HALOGENARE

8.1.1. *a*) 275,52 kg; *b*) 27,34 kg; *c*) $\eta = 92{,}39\%$.

8.1.2. *a*) 10%; *b*) $C_{C_2H_2} = 410$ m³; $V_{HCl} = 451$ m³; *c*) 932 kg.

8.1.3. *a*) 78,4 m³ Cl_2; 392 m³ CH_4; *b*) 1400 kg.

8.1.4. *a*) $KBrO_3 + 5\,KBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$
$Br_2 + 2\,KI = I_2 + 2\,KBr$
$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6$
b) 2,783 g $KBrO_3$; 9,917 g KBr; *c*) 70%.

8.1.7. *a*) $r = \dfrac{\eta_{CH_3Cl} \cdot N \cdot h \cdot c}{P \cdot t \cdot \eta \cdot \lambda} = 6{,}6 \cdot 10^3$; *b*) $\lambda \leqslant \dfrac{c \cdot h \cdot N}{\Delta H} \leqslant 4\,869 \cdot 10^{-10}$ m.

8.1.8. *a*) 167,4 kg; *b*) 38,23 m³; *c*) $C_u = 66{,}16\%$; $\eta = 88{,}21\%$.

8.1.9. *a*) $r_{MI} = 5{,}4925$; *b*) $P = 81{,}79\%$.
c) $C_u = 16{,}04\%$; $\eta = 88{,}09\%$.

8.1.10. *a*) 3378 kg · h⁻¹; *b*) 1800,3 kg · h⁻¹ *c*) 56,30% C_6H_6; 30,00% C_6H_5Cl, 2,65% $C_6H_4Cl_2$; 11,05% HCl; *d*) $C_u = 26{,}50\%$, $\eta = 93{,}68\%$; *e*) $Q_{mi} = Q_{me} = 2621{,}9$ kg.

8.1.11. *a*) $Q_{mCl_2} = 1289{,}5$ kg · h⁻¹; $Q_{m1} = 1800$ kg · h⁻¹; $Q_{m2} = 159$ kg · h⁻¹; *b*) $\eta = 93{,}67\%$. *c*) $Q_{m\ benz.\ rec.} = 3378$ kg · h⁻¹; $Q_{mi} = Q_{me} = 6000$ kg · h⁻¹.
Pentru rezolvarea punctului *a*) se scriu trei ecuații de bilanț de materiale pentru întreaga instalație: bilanțul general, bilanțul clorului și bilanțul benzenului (proaspăt).

8.2. REACȚIA DE NITRARE

8.2.1. *a*) 1883 kg; *b*) $m_i = m_e = 6283$ kg.

8.2.3. *a*) 2076,3 kg; *b*) inițial 52,01% H_2SO_4, 17,34% H_2O, 30,65% HNO_3; final 66,41% H_2SO_4, 33,20% H_2O, 0,39% HNO_3; *c*) 1057,52 kg HNO_3 80%, 718,01 kg H_2SO_4 96% rezultînd 3401,83kg amestec, deci pentru mai mult de o șarjă; *d*) 780,9 kg *orto*-nitrotoluen.

8.2.4. *a*) 1607 kg; *b*) $CD_f = 4{,}455$; *c*) 787,5 kg.

8.2.5. *a*) 779 kg; *b*) 9,56%; *c*) 1,42% HNO_3, 65,03% H_2SO_4, 33,55% H_2O; *d*) $m_i = m_e =$ = 4979 kg.

8.2.6. *a*) I 6480 kg; II 4147,1 kg; III 4180 kg; *b*) $CD_{II} = 3{,}3$; $CD_{III} = 12{,}17$; *c*) 13,27 kmol.

8.3. REACȚIA DE SULFONARE

8.3.1. *a*) 2800 kg; *b*) $C_u = 88,89\%$; $\eta = 88,89\%$.

8.3.2. *a*) 520,6 kg; *b*) 821,7 kg; *c*) $m_i = m_e = 985,6$ kg.

8.3.3. *a*) 856 kg; *b*) 2876,16 m^3; *c*) 3182,8 kg;
d) 3899,9 kg, 89,23% dodecil-benzensulfonat de sodiu, 10,77% sulfat de sodiu.

8.3.4. *a*) $r_M = 3,23:1$; *b*) $C_u = 89\%$; *c*) 1360 kg.

8.3.5. *a*) 94%; *b*) 10%; *c*) $C_u = 81,68\%$, $C_t = 90,01\%$, $\eta = 90,75\%$; *d*) $m_i = m_e = 1213,4$ kg

8.4. REACȚIA DE ALCHILARE

8.4.1. *a*) $C_u = 88,71\%$; *b*) 378,75 m^3.

8.4.2. *a*) $r_M = 8:1$; *b*) 7800 $kg \cdot h^{-1}$; *c*) $C_u = 16\%$,
$C_t = 18\%$, $\eta = 88,89\%$; *d*) 1428,8 $kg \cdot h^{-1}$ fenol; 881,6 $kg \cdot h^{-1}$ acetonă.

8.4.3. *a*) $C_u = 30\%$; $C_t = 37,50\%$, $\eta = 80\%$.
b) $C_u = 60\%$, $C_t = 90\%$, $\eta = 66,67\%$

8.4.4. *a*) 7 200 $kg \cdot h^{-1}$; *b*) 6 000 $kg \cdot h^{-1}$; *c*) $m_i = m_e = 33\,200$ $kg \cdot h^{-1}$.

8.4.5. *a*) 1,7 mol dodecilbenzen; 0,1 mol didodecilbenzen; 0,1 mol dodecanol; *b*) 643 g.
c) $C_u = 17\%$, $C_t = 18\%$, $\eta = 94,44\%$;
d) $m_i = m_e = 1\,795$ g.

8.4.6. *a*) $C_u = 70\%$, $C_t = 90\%$, $\eta = 77,78\%$
b) $r_M = 2,4:1$; *c*) $m_i = m_e = 3056$ g.

8.5. REACȚIA DE HIDROLIZĂ

8.5.1. *a*) 45,1% C_2H_5Cl, 54,9% C_3H_7Cl; *b*) 1612,8 l aer;
c) 11,76% CO_2, 3,53% O_2, 84,71% N_2.

8.5.2. $I.S. = \dfrac{C_n \cdot f \cdot (v_1 - v_2) \cdot 56,108}{m}$

8.5.3. *a*) 80,00%; *b*) $r_M = 50:1$; *c*) $K_c = 5,125 \cdot 10^{-4}$.

8.5.4. *a*) 45,17% fenol, 13,51% clorbenzen; 17,54% acid clorhidric, 23,78% apă;
b) 1946,7 kg; *c*) 728,98 kg.

8.5.5. *a*) 2098,8 kg $C_6H_5—SO_3Na$, 1166 kg NaOH 80%;
b) 1395,7 kg la topire, 683,9 kg la acidulare, 2081,6 kg total Na_2SO_3.

8.6. REACȚIA DE DIAZOTARE

8.6.1. *a*) 278,25 g; *b*) 0,306 ml; virajul indicatorului consumă o anumită cantitate din soluția folosită la titrare și deci produce o eroare.

8.6.2. *a*) 57,03 g; *b*) 72 g; *c*) 80%.

8.6.3. 66,67% *n*-propilamină și 33,33% *n*-butilamină.

8.6.4. 445,16 g *p*-nitroanilină, 445,16 g acid salicilic.

8.6.5. *a*) 1100 ml; *b*) 230 g; *c*) 74,60%.

8.7. REACȚIA DE CONDENSARE ȘI REACȚIA DE POLICONDENSARE

8.7.1. *a)* 87,82%; *b)* 124,4 g.

8.7.2. *a)* 94,59%; *b)* 50,36%; *c)* 1223,2 kg.

8.7.3. *a)* $\bar{n} = \frac{31c - 12}{60 - 96c}$; *b)* 0,0000297 pt. 50 — 51; 0,0000076 pentru 100 — 101; *c)* 62,5%

8.7.4. *a)* notînd C : H cu r, $\bar{n} = \frac{3r - 12}{60 - 4r} = 130$;
b) $\overline{M} = 25\,022$ kg · kmol^{-1}; *c)* 550,7 kg p-xilen, 146,6 kg etenă

8.7.5. *a)* $\overline{M} = 20\,358$ kg · kmol^{-1}; *b)* 1 740 kg soluție amină, 6 570 kg soluție acid adipic; *c)* 322,2 kg; *d)* 2 035,8 kg.

8.7.6. *a)* $\overline{M} = 16\,950$ kg · kmol^{-1}; *b)* 1 100 kg; *c)* 759,3 kg.

8.7.7. *a)* 10 molecule fenol, 9 molecule aldehidă formică;
b) 675 kg aldehidă formică, 1000 kg fenol; *c)* 162 kg.

8.8. REACȚIA DE POLIMERIZARE

8.8.1. *a)* 0,00125 kmol; *b)* 725 kg acetonă, 337,5 kg acid cianhidric, 400 kg metanol.

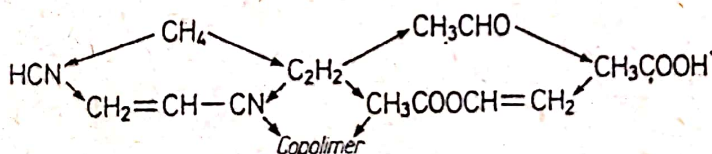
8.8.2. *a)* $5\ KBr + KBrO_3 + 6\ HCl \longrightarrow 6\ KCl + 3\ H_2O + 3\ Br_2$
1 mol sol. $Na_2S_2O_3$ 0,05 n corespunde la 0,0025 g monomer;
b) $C_m = 2\%$.

8.8.3. *a)* 50%; *b)* 1 : 0,5952; *c)* 462,6 kg.

8.8.4. *a)* $r_M = 1 : 1$; *b)* 136,7 kg butadienă, 263,3 kg stiren.

8.8.5. *a)* 42400 kg · kmol^{-1}; *b)* $C_u = 80\%$; *c)* 42,4 kg · min^{-1}.

8.8.6. *a)* $r_M = 25,4214 : 1$; *b)* $5,341 \cdot 10^{29}$ molecule acrilonitril, $0,2101 \cdot 10^{29}$ molecule acetat de vinil.
c) 896 kg.



8.8.7. *a)* 1 : 3 : 3; *b)* 10,28 kg butadienă, 30,29 kg acrilonitril; 59,43 kg stiren.

8.8.8. *a)* 1 610 kg · h^{-1}; *b)* $r = 1 : 11,5$; *c)* $Q_i = 1786,9$ l · h^{-1},
$Q_e = 1\,643,9$ l · h^{-1}; *d)* $Q_M = 7,692$ mol · h^{-1}.

8.9. REACȚIA DE OXIDARE

8.9.1. *a)* 9,81 kg dicromat de potasiu, 13,61 kg acid sulfuric;
b) $C_u = 60\%$.

8.9.2. *a)* 26,32% metanol, 26,32% aldehidă formică, 10,52% apă, 15,79% hidrogen, 21,05% azot.
b) 1,09 kg · m^{-3}.

8.9.3. *a)* $M = 25,94$ kg · kmol^{-1}; *b)* $C_u = 87\%$, $\eta = 96,67\%$.
c) $r_M = 2,299 : 1$; *d)* 55% prin oxidare și 45% prin dehidrogenare; *e)* $m_i = m_e = 9,464$ kg · s^{-1}

8.9.4. *a*) 62,5 $kg \cdot h^{-1}$; *b*) $r_{Mi} = 0{,}7692 : 1$, $r_{M\,f} = 0{,}7912 : 1$;
c) $C_u = 18\%$, $\eta = 64{,}29\%$; *d*) 16,795 $kg \cdot h^{-1}$;
e) $m_i = m_e = 1315{,}18$ $kg \cdot h^{-1}$.

8.9.5. *a*) $C_u = 30{,}98\%$; $C_t = 37{,}8\%$; $\eta = 81{,}96\%$
b) 82,54% alcooli, 11,61% cetone, 3,85% acizi, 2% esteri;
c) 9,54 g cetone, 3,16 g acizi, 1,64 g esteri.

8.9.6. *a*) $r_M = 0{,}056 : 1$; *b*) $r_M = 5{,}173 : 1$; *c*) $C_u = 75{,}42\%$; *d*) 1063,59 $kg \cdot h^{-1}$.

8.10. REACŢIA DE HIDROGENARE-REDUCERE

8.10.1. *a*) 60% acid oleic, 40% acid stearic;
b) 5% acid oleic, 95% acid stearic; *c*) 1,1 kg.

8.10.2. *a*) $r_M = 9 : 1$; *b*) 941,9 $kg \cdot h^{-1}$ fenol; 22 445 $Nm^3 \cdot h^{-1}$ hidrogen.

8.10.3. *a*) 5,5 mol dodecanonă, 4 mol dodecanol; *b*) 90,9%.

8.10.4. *a*) 10% undecanoat de butil, 80% dodecanoat de butil, 10% tridecanoat de butil;
b) 15,63 kg; *c*) 289,24 kg; *d*) 726,4 kg.

8.10.5. *a*) 243,3 kg; *b*) 25%; *c*) 1 088 kg.

8.11. CHIMIZAREA UNOR MATERII PRIME NATURALE

8.11.1. *a*) $d = 1{,}06$; *b*) 361,6 kg HCN, 235,7 kg oxid de etenă, 482,1 kg izopropilbenzen, 144,6 kg butadienă.
c) $m_i = m_e = 801{,}61$ kg.

8.11.2. *a*) $C_u = 60\%$; *b*) 100 m^3.

8.11.3. *a*) $C_u = 50\%$; *b*) 65 kg acetilenă, 20 kg negru de fum.

8.11.4. *a*) 46,41 kg; *b*) $C_u = 76{,}92\%$; *c*) 0,6 kmol.
d) 2,73% metan, 0,24% etan, 3,32% amoniac, 0,55% oxigen, 56,77 % azot, 9,10% acid cianhidric, 27,29% apă.

8.11.5. $K_p = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ atm^{-2}, $K_c = 0{,}337$ $l^2 \cdot mol^{-2}$.

8.11.6. *a*) 2,44 kmol metan; *b*) $C_u = 37{,}29\%$
c) $r_M = 1{,}5176 : 1$. Dacă s-a întocmit bilanţul general de masă pentru 4,4643 kmol amestec gazos, atunci $m_i = m_e = 90{,}49$ kg.

8.11.7. *a*) 3% oxid de carbon, 27,52% dioxid de carbon, 50,41% hidrogen, 19,07% azot;
b) 7,4 kmol abur.

8.11.8. $C_u = 25\%$.

8.11.9. *a*) $\overline{M} = 19{,}87$ $kg \cdot kmol^{-1}$; *b*) $r_M = 1 : 1$;
c) $m_i = m_e = 3785{,}77$ kg.

8.11.10. *a*) 8,96% dioxid de carbon, 89,06% azot, 1,98% oxigen;
b) $p_i : p_f = 0{,}5308 : 1$.

9. PROBLEME RECAPITULATIVE DE CHIMIE ORGANICĂ

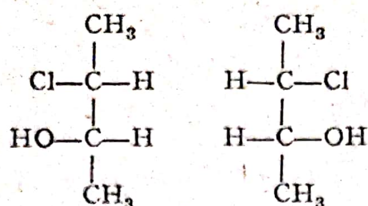
9.1. 40% acid maleic şi 60% acid fumaric.

9.2. 33,33% metan, 66,67% etan.

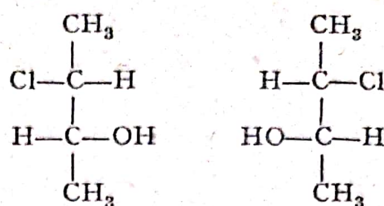
9.3. A — aldehidă acetică, B — butanol-2; C 1-butena, D 2-butena, E 2-brom-butan; D prezintă izomeri geometrici, B şi E prezintă izomeri optici avînd un carbon asimetric, F prezintă izomeri optici avind doi carboni asimetrici.

9.4. *a*) C_4H_8, 1-butena, *cis*-2-butena, *trans*-2-butena, izobutena;

b) rezultă 2-clor-3-butanol, care prezintă doi atomi de carbon asimetrici, atomii 2 și 3 și deci două perechi de enantiomeri



Perechea I



Perechea II

9.5. $CH_3COOC_6H_{11}$ (acetat de ciclohexil).

9.6. (A) $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$ (B) $CH_3—CH(CH_3)—CH{=}CH_2$

(C) $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$ (D) $CH_3—CH(CH_3)—CH(OH)—CH_3$

(E) $CH_3—CH(CH_3)—C(=O)—CH_3$

9.7. 33,33% propan, 66,67% propenă.

9.8. *a*) 86,48%; *b*) 310,9 g.

9.9. *a*) alcool propilic primar; *b*) 60%; *c*) $K_c = 2{,}25$.

9.10. $c = \sqrt{\dfrac{K_p}{p + K_p}}$.

9.11. $Q = 10{,}89\ l \cdot s^{-1}$

9.12. $T_f = 167$ K.

9.13. $p = 1{,}2 \cdot 10^9\ N \cdot m^{-2}$.

9.14. *a*) 6,44% metan, 25,82% etan;

b) $C_u = 60\%$.

9.15. 40% acid oxalic, 58% oxalat acid de sodiu și 2% impurități.

9.16. *a*) $P = 1{,}244\ kg \cdot m^{-3}$; b) 20% etenă, 40% metan, 30% hidrogen, 10% azot; *c*) 29,03% oxigen în exces.

9.17. *a*) 3,59%; *b*) $\overline{M} = 860\ kg \cdot kmol^{-1}$;

c) acid palmitic : acid stearic : acid oleic = 1 : 1 : 1.

9.18. *a*) $C_3H_6 + 3\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 3\ HCN + 6\ H_2O$

$C_3H_6 + 3/2\ NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 3/2\ CH_3CN + 3\ H_2O$

$C_3H_6 + 9/2\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O$

b) 1052,4 kg propenă, 426 kg amoniac, 5442,4 kg aer, 6765,4 kg apă.

c) $C_u = 75\%$;

d) 110,7 kg acid cianhidric, 66,4 kg acetonitril.

9.19. *a*) $r_M = 0{,}9184 : 1$; *b*) 88,38% acid acetic, 9,82% oxid de carbon, 1,80% metanol

c) 543,7 kg metanol, 518 kg oxid de carbon.

9.20. *a*) 42% dodecilbenzensulfonat de sodiu, 22% dodecilsulfat de sodiu; *b*) 56,23 kg; *c*) 83,84 kg.

9.21. *a*) 56,515% butan, 43,485% butene; *b*) 65% butan, 35% butene; *c*) 55,788 $kg \cdot min^{-1}$ butadienă, 38,697 $kg \cdot min^{-1}$ butene; *d*) $C_u = 59{,}92\%$; *e*) $\overline{M} = 43{,}789\ kg \cdot kmol^{-1}$; *f*) $r = 1{,}308$, se va lucra la presiuni mici (practic 0,15 — 0,7 atm).

Mărimile și unitățile fundamentale ale sistemului internațional

Nr. crt.	Mărimea			Unitatea de măsură	
	Denumire	Simbol	Termen dimensional	Denumire	Simbol
1	Lungime	l	L	metru	m
2	Masă	m	M	kilogram	kg
3	Timp	t	T	secundă	s
4	Intensitatea curentului electric	I	I	amper	A
5	Temperatură termodinamică	T	θ	kelvin	K
6	Cantitate de substanță	ν(n)	Q	mol	mol
7	Intensitate luminoasă	I_v	J	candelă	cd

Unitățile fundamentale se definesc astfel:

— *Metrul* este lungimea egală cu 1 650 763,73 lungimi de undă, în vid, ale radiației care corespunde tranziției între nivelele de energie $2p_{10}$ și $5d_5$ ale atomului de kripton 86.

— *Kilogramul* este masa kilogramului prototip internațional adoptată ca unitate de măsură a masei, de către Conferința generală de măsuri și greutăți în anul 1889.

— *Secunda* este durata a 9 192 631 770 perioade ale radiației corespunzătoare tranziției între cele două nivele hiperfine ale stării fundamentale ale atomului de cesiu 133.

— *Amperul* este intensitatea unui curent electric constant, care, menținut în două conductoare paralele, rectilinii, de lungime infinită și de secțiune circulară neglijabilă, așezate în vid la o distanță de 1 metru unul față de altul, ar produce între aceste două conductoare pe o lungime de 1 metru o forță egală cu $2 \cdot 10^{-7}$ newtoni.

— *Kelvinul* este fracțiunea $\frac{1}{273,16}$ din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

— *Molul* este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atîtea entități elementare cîți atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12.

În definiția molului se admite că atomii de carbon 12 sînt nelegați, în repaus și în starea lor fundamentală.

De cîte ori se întrebuințează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putînd fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule.

— *Candela* este intensitatea luminoasă într-o direcție dată, a unei surse care emite o radiație monocromatică cu frecvența de $540 \cdot 10^{12}$ hertzi și a cărei intensitate energetică în această direcție este de 1/683 wați pe steradian.

Prefixele și simbolurile pentru multiplii și submultiplii zecimali ai unităților de măsură, din SI sînt următoarele:

Factorul de multiplicare	Prefixul	Simbolul	Factorul de multiplicare	Prefixul	Simbolul
10^{18}	exa	E	10^{-1}	deci	d
10^{15}	peta	P	10^{-2}	centi	c
10^{12}	tera	T	10^{-3}	mili	m
10^{9}	giga	G	10^{-6}	micro	μ
10^{6}	mega	M	10^{-9}	nano	n
10^{3}	kilo	k	10^{-12}	pico	p
10^{2}	hecto	h	10^{-15}	femto	f
10	deca	da	10^{-18}	atto	a

În tabelul următor sînt grupate pe domenii mărimile și unitățile de măsură mai importante. Au fost incluse și unitățile de măsură tolerate pe timp nelimitat, precum și relațiile dintre acestea și unitățile SI. Unitățile de măsură, care au fost tolerate pînă la 31 dec. 1975 nu mai apar în tabel.

În coloana de unități tolerate, în unele cazuri *notate cu asterisc*, nu s-au mai menționat aceste unități. Ele pot fi deduse ținînd seama de unitățile tolerate menționate anterior în tabel. De exemplu, pentru capacitățile calorice masice (pozițiile 67 — 69 din tabel) ca unități tolerate avem $cal_{IT} \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, $cal_{15} kg^{-1} K^{-1}$, $cal_{IT} kg^{-1}$, $°C^{-1}$, $cal_{15} \cdot kg^{-1} \cdot °C^{-1}$, $cal_{IT} \times g^{-1} \cdot °C^{-1}$, $cal_{15} \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$.

Subliniem faptul că în conformitate cu instrucțiunile în vigoare începînd cu 1 ianuarie 1971, valorile mărimilor trebuie să fie exprimate în unități SI sau în unitățile tolerate admise Doar în cazuri de excepție instituțiile de învățămînt de orice grad vor putea folosi și alte unități care nu fac parte din SI, dar numai atunci cînd prin aceasta se ușurează desfășurarea procesului de învățămînt sau se asigură valorificarea datelor din materiale documentare, care folosesc unități diferite de cele din SI. În aceste cazuri trebuie să se indice și relațiile de transformare corespunzătoare.

Mărimi și unități de măsură

Nr. crt.	Mărimea — Denumire	Mărimea — Simbol	Unitate SI simbol	Unități tolerate simbol	Relații între unitatea SI și unitățile tolerate
0	1	2	3	4	5
	Mărimi și unități geometrice și cinematice				
1	Lungime	l	m	—	—
2	Arie	A	m^2	ar	$1\ m^2 = 10^{-2}$ ar
3	Volum capacitate	V	m^3	l	$1\ m^3 = 10^3$ l
4	Unghi plan	α	rad(radian)	o (grad sexagesimal)	$1\ rad = 57{,}29578°$
				' (minut sexagesimal)	$1° = 60'$
				'' (secundă sexagesimală)	$1' = 60''$
				g(grad centesimal)	$1\ rad = 63{,}661977$ g
				c (minut) centesimal	$1^g = 100^c$
				cc(secundă centesimală)	$1^c = 100^{cc}$
5	Unghi solid	Ω	sr(steradian)	—	—
6	Timp	t	s	min	$1\ s = \frac{1}{60}$ min
				h	$1\ min = \frac{1}{60}$ h
7	Viteză	v	$m \cdot s^{-1}$	$km \cdot h^{-1}$	$1\ m \cdot s^{-1} = 3{,}6\ km \cdot h^{-1}$
8	Accelerație	a	$m \cdot s^{-2}$	—	—
9	Viteză unghiulară	ω	$rad \cdot s^{-1}$	—	—
10	Perioadă	T	s	—	—
11	Frecvență	ν	s^{-1}Hz (hertz)	—	—
12	Frecvență de rotație	n	s^{-1}	$rot \cdot min^{-1}$	$1\ s^{-1} = 60\ rot \times min^{-1}$
13	Lungime de undă	λ	m	Å (angström)	$1\ m = 10^{10}$ Å
14	Număr de undă	$\tilde{\nu}$	m^{-1}	—	—

0	1	2	3	4	5
		Mărimi şi unităţi mecanice			
15	Masă	m	kg	t (tonă)	1 kg = 10^{-3} t
16	Forţă	F	N (newton)	—	—
17	Greutate	G	N	—	—
18	Impuls	H, p	kg · m × × s^{-1} (N · s)	—	—
19	Momentul forţei	M	N · m	—	—
20	Moment cinetic	$\vec{L}$	kg · m^2 · s^{-1}	—	—
21	Moment de inerţie	J	kg · m^2	—	—
22	Presiune	p	N · m^{-2} Pa (pascal)	bar at (atmosferă tehnică) mm Hg (torr)	1 Nm^{-2} = 10^{-5}bar 1 Nm^{-2} = 1,0197 × × 10^{-5} at 1 Nm^{-2} = 7,5006 × × 10^{-3} torr 760 mm Hg = = 1 atm.
23	Lucru mecanic	L	J (joule)	kwh	1 J = 2,77778 × × 10^{-7} kwh
24	Energie mecanică	E, W		eV	1 J = 0,624 × × 10^{19} eV
25	Energie potenţială	E_p, W_p			
26	Energie cinetică	E_c, W_c			
27	Putere mecanică	P	W (watt)	—	—
28	Densitate (masa volumică)	ρ	kg · m^{-3}	t . m^{-3} kg . l^{-1} g . l^{-1}	1 kg · m^{-3} = 10^{-3}t × × m^{-3} 1 kg · m^{-3} = 10^{-3} kg × l^{-1} 1 kg · m^{-3} = 1g × × l^{-1}
29	Densitate relativă	ρ_r, d		—	—
30	Greutate specifică (greutate volumică)	γ	N · m^{-3}	—	—
31	Modul de elasticitate (longitudinal)	E	N · m^{-2}	—	—
32	Viscozitate dinamică	η	N · s · m^{-2} (kg · $m^{-1}s^{-1}$)	cP (centipoise)	1 N · s · m^{-2} = 10^3cP
33	Viscozitate dinamică relativă	η_r	—	—	—
34	Viscozitate cinematică	ν	m^2 · s^{-1}	c. St (centistokes)	1 m^2 · s^{-1} = 10^6cSt
35	Viscozitate cinematică relativă	ν_r	—	—	—
36	Fluiditate	φ	$N^{-1}s^{-1}$ m^2	—	—
37	Tensiune superficială	σ	N · m^{-1} (kg × × s^{-2})		—
38	Debit de masă (debit masic)	Q_m	kg · s^{-1}	*	—
39	Debit de volum (debit volumic)	Q_v	m^3 · s^{-1}	*	—
40	Debit de greutate	Q_G	N · s^{-1}	*	—
		Mărimi şi unităţi caracteristice electromagnetismului			
41	Intensitatea curentului electric	I	A	—	—
42	Sarcină electrică	q, Q	C(coulomb)	A · h	1 C = 2,77778 . . 10^{-4} Ah

0	1	2	3	4	5
43	Intensitatea cîmpului electric	E	$V \cdot m^{-1}$	—	—
44	Tensiune electrică	U	V	—	—
45	Tensiune electromotoare	e	V		
46	Potențial electric	V	V		
47	Capacitatea electrică	C	F (farad)	—	—
48	Permitivitate	ε	$F \cdot m^{-1}$	—	—
49	Permitivitate relativă	ε_r			
50	Rezistență electrică (în curent continuu)	R	Ω (ohm)	—	—
51	Conductanță electrică (în curent continuu)	G	Ω^{-1}	S (siemens)	$1\ \Omega^{-1} = 1$ S
52	Rezistivitate	ρ	$\Omega \cdot m$	—	—
53	Energie electrică	W	J	kwh	1 J $= 2{,}77778 \times 10^{-7}$ kwh
54	Putere electrică (în curent continuu)	P	W	—	—
55	Intensitatea cîmpului magnetic	H	$A \cdot m^{-1}$	—	—
56	Inducție magnetică	B	T (tesla)	—	—
57	Inductanță	L	H (henry)	—	—
58	Permeabilitate	μ	$H \cdot m^{-1}$	—	—
59	Permeabilitate relativă	μ_r	—	—	—

Mărimi și unități caracteristice căldurii

60	Temperatură termodinamică	T, θ	K	°C	1 K = 1°C
61	Coeficient de dilatare volumică (sub presiune constantă)	γ	K^{-1}	—	—
62	Coeficient de creștere a presiunii (sub volum constant)	β	K^{-1}		
63	Cantitate de căldură	Q	J	cal_{IT} (calorie internațională) cal_{15} (calorie la temperatura de 15°C)	1 J $= 0{,}23885 cal_{IT}$ 1 J $= 0{,}23892 cal_{15}$
64	Capacitate calorică	C	$J \cdot K^{-1}$	*	
65	Capacitatea calorică la pres. constantă	C_p	$J \cdot K^{-1}$	*	
66	Capacitate calorică la volum constant	C_v	$J \cdot K^{-1}$	*	
67	Capacitate calorică masică (căldura specifică)	c	$J \cdot kg^{-1} K^{-1}$	*	
68	Capacitate calorică masică la presiune constantă	c_p	$J \cdot kg^{-1} K^{-1}$	*	
69	Capacitate calorică masică la volum constant	c_v	$J \cdot kg^{-1} K^{-1}$	*	
70	Coeficient adiabatic	γ	—	—	—
71	Căldură latentă	L	J	cal_{IT} cal_{15}	
72	Căldură latentă de topire	L_t	J	„ „	
73	Căldură latentă de solidificare	L_s	J	„ „	

0	1	2	3	4	5
74	Căldură latentă de vaporizare	L_v	J	cal_{IT},cal_{15}	
75	Căldură latentă de condensare	L_c	J	cal_{IT},cal_{15}	
76	Căldură latentă de sublimare	L_{sb}	J	cal_{IT},cal_{15}	
77	Căldură latentă de desublimare	L_{db}	J	cal_{IT},cal_{15}	
78	Căldură latentă masică	l	$J \cdot kg^{-1}$	*	
79	Căldură latentă masică de topire	l_t	$J \cdot kg^{-1}$	*	
80	Căldură latentă masică de solidificare	l_s	$J \cdot kg^{-1}$	*	
81	Căldură latentă masică de vaporizare	l_v	$J \cdot kg^{-1}$	*	
82	Căldură latentă masică de condensare	l_c	$J \cdot kg^{-1}$	*	
83	Căldură latentă masică de desublimare	l_{db}	$J \cdot kg^{-1}$	*	
84	Căldură latentă masică de sublimare	l_{sb}	$J \cdot kg^{-1}$	*	
85	Entropie	S	$J \cdot kg^{-1}$	*	
86	Entropie masică	s	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	*	
87	Energie internă	U	J	*	
88	Energie internă masică	u	$J \cdot kg^{-1}$	*	
89	Entalpie	H	J	*	
90	Entalpie masică	h	$J \cdot kg^{-1}$	*	
91	Energie liberă	F	J	*	
92	Energie liberă masică	f	$J \cdot kg^{-1}$	*	
	Mărimi și unități caracteristice chimiei fizice				
93	Cantitate de substanță	n, ν	mol	—	—
94	Masa unui atom	m_A	kg	—	—
95	Masă atomică relativă (greutate atomică)	A_r	—	—	—
96	Masa unei molecule	m_M	kg	—	—
97	Masă moleculară relativă (greutate moleculară)	M_r	—	—	—
98	Număr de molecule sau de particule	n	—	—	—
99	Masă molară	M, μ	$kg \cdot mol^{-1}$	*	
100	Volum molar	V_M	$m^3 \cdot mol^{-1}$	*	
101	Căldură latentă molară	l_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
102	Căldură latentă molară de topire	l_{Mt}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
103	Căldură latentă molară de solidificare	l_{Ms}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
104	Căldură latentă molară de vaporizare	l_{Mv}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
105	Căldură molară de condensare	l_{MC}	$J \cdot mol^{-1}$	*	

0	1	2	3	4	5
106	Căldură latentă molară de sublimare	l_{Msb}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
107	Căldură latentă molară de desublimare	l_{Mdb}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
108	Căldură de transformare (căldură de reacție)	Q_{tr}	J	*	
109	Căldură de transformare masică (căldură de reacție specifică)	Q_{mtr}	$J \cdot kg^{-1}$	*	
110	Căldură de transformare molară (căldură de reacție molară)	Q_{Mtr}	$J \cdot mol^{-1}$	*	
111	Capacitate calorică molară	C_M	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	*	
112	Capacitate calorică molară sub volum constant	C_{Mv}	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	*	
113	Capacitate calorică molară sub presiune constantă	C_{Mp}	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	*	
114	Energie internă molară	U_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
115	Entropie molară	S_M	$J \cdot mol^{-1}K^{-1}$	*	
116	Entalpie molară	H_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
117	Energie liberă molară	F_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
118	Entalpie liberă molară	G_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
119	Putere calorică masică	q_m	$J \cdot kg^{-1}$	*	
120	Putere calorică volumică	q_v	$J \cdot m^{-3}$	*	
121	Putere calorică molară	q_M	$J \cdot mol^{-1}$	*	
122	Concentrație masică procentuală	c	—		
123	Concentrație volumică procentuală	c_v	—		
124	Concentrație molară procentuală	c_M	—		
125	Titru	T	$kg \cdot m^{-3}$	*	
126	Concentrație valară sau normalitate	C_N	$mol \cdot m^{-3}$	$val \cdot l^{-1}$	
127	Concentrație molară sau molaritate	C_{M-v}	$mol \cdot m^{-3}$	$mol \cdot l^{-1}$	$1\ mol \cdot m^{-3} = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-3}$
128	Concentrație molară sau molalitate	C_{M-m}	$mol \cdot kg^{-1}$		
129	Raport molar	r_M	—		
130	Fracție molară	X	—		
131	Activitate absolută a unui component	λ_i	—		
132	Fugacitatea unui component	p_i	$N \cdot m^{-2}$		
133	Coeficientul de activitate al unui component	f_i	—		
134	Presiune osmotică	π	$N \cdot m^{-2}$	*	
135	Număr stoechiometric al moleculei	ν_i	—		

0	1	2	3	4	5
136	Parcurs liber mediu	λ	m		
137	Debit molar	Q_M	$mol \cdot s^{-1}$		
138	Numărul de sarcini ale unui ion	Z	—		
139	Conductivitate electrolitică	$\varkappa$	$\Omega^{-1}m^{-1}$		
140	Conductivitate molară	Λ_M	$m^2 \cdot \Omega^{-1} mol^{-1}$		
141	Număr de transport	n_t	—		
142	Solubilitate masică	S_m	$kg \cdot m^{-3}$	*	
143	Solubilitate molară	S_M	$mol \cdot m^{-3}$	*	
144	Grad de disociere	α	—		
145	Viteză de reacție	v	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	*	
146	Perioadă de înjumătățire	$T_{1/2}$	s		
147	Conversie	C	—		
148	Randament	η	—		
149	Selectivitate	S	—		
	Mărimi și unități caracteristice fizicii atomice				
150	Numărul de protoni (număr atomic)	Z	—		
151	Număr de neutroni	N	—		
152	Număr de nucleoni (număr de masă)	A	—		
153	Număr cuantic principal	n	—		
154	Număr cuantic secundar	l	—		
155	Număr cuantic magnetic	m	—		
156	Număr cuantic de spin	s	—		
157	Energie de ionizare	E_i	J	eV	$1 J = 0{,}624 \times 10^{19} eV$

Prelucrarea datelor experimentale se efectuează în foarte multe cazuri pe baza unor relații care cuprind și mărimi constante.

Aceste mărimi au fost măsurate prin diferite metode și cu o aparatură din ce în ce mai perfecționată, în vederea stabilirii unor valori cît mai exacte, care sînt deosebit de importante, în special pentru cercetările științifice.

În tabelul ce urmează sînt indicate cîteva dintre aceste mărimi constante, fundamentale și derivate, mai importante, precum și valorile lor.

Nr. crt.	Mărimea constantă		Valoarea	Unitatea de măsură
	Denumire	Simbol		
1	Accelerația gravitației	g	9,80665	$m \cdot s^{-2}$
2	Viteza luminii în vid	c	$(2{,}997925 \pm 0{,}000003) \cdot 10^8$	$m \cdot s^{-1}$
3	Constanta (numărul) lui Avogadro	N_A	$(6{,}02252 \pm 0{,}00028) \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
4	Constanta (numărul) lui Loschmidt	N_L	$(2{,}68702 \pm 0{,}00008) \cdot 10^{25}$	m^{-3}
5	Constanta gazului perfect	R	$8{,}31433 \pm 0{,}00044$	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
6	Constanta lui Boltzmann	k	$(1{,}38054 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
7	Volumul molar al unui gaz perfect în condiții normale	V_{Mo}	$(22{,}4136 \pm 0{,}0030) \cdot 10^{-3}$	$m^3 \cdot mol^{-1}$
8	Sarcina elementară	e	$(1{,}60210 \pm 0{,}00007) \cdot 10^{-19}$	C
9	Constanta lui Faraday	F	$96487{,}3 \pm 1{,}6$	$C \cdot val^{-1}$
10	Constanta lui Planck	h	$(6{,}6256 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-34}$	$J \cdot s$

Electronegativități atomice

Li	Be	B											C	N	O	F
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np – No										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

ANEXA 3

Proprietățile termodinamice ale cîtorva substanțe determinate la 25°C și 1 atm

Substanță	H_f^0 kJ · mol⁻¹	G_f^0 kJ · mol⁻¹	S^0 J · grad⁻¹ · mol⁻¹
H_2 (g)	0,0	0,0	130,5
Li (s)	0,0	0,0	28,0
Na (s)	0,0	0,0	51,0
NaCl (s)	— 410,48	— 383,72	72,31
Na_2SO_4 (s)	— 1383,16	— 1265,70	149,23
$NaNO_3$	— 466,07	— 365,33	116,20
Na_2CO_3	— 1129,85	— 1046,67	135,85
Na_2O	— 415,59	376,2	72,73
Na_2O_2	— 504,11	429,70	66,88
NaOH	— 426,36	376,62	52,25
K (s)	0,0	0,0	64
KCl (s)	— 435,86	— 408,32	82,7
$KClO_3$ (s)	— 391,2	— 289,9	— 143,0
Mg (s)	0,0	0,0	32,5
MgO (s)	— 602	— 570	27
$MgCO_3$ (s)	— 1113	— 1028	66
Ca (s)	0,0	0,0	41,6
CaO (s)	— 634,94	— 603,59	39,71
$Ca(OH_2)$ (s)	— 985,64	— 895,77	76,08
$CaCO_3$ (s)	— 1205,93	— 1127,76	82,79
Ba (s)	0,0	0,0	16
$BaCl_2$ (s)	— 859,40	— 810,08	125,4
Al (s)	0,0	0,0	28,32
$AlCl_3$ (s)	— 695	— 637	167
Al_2O_3 (s)	— 1670	— 1576	50,99
C (s, grafit)	0,0	0,0	5,85
C (s, diamant)	2,09	2,93	2,51
CO (g)	— 110,4	— 137,10	197,7
CO_2 (g)	— 393,2	— 394,17	213,6
Si (s)s	0,0	0,0	18,81
SiO_2 (s)	— 858,57	— 804,23	41,8
SiH_4(g)	— 61,86	39,4	203,56
$SiCl_4$ (g)	— 609,0	— 569,3	331
Sn (s)	0,0	0,0	61,41
SnO_2 (s)	— 580,18	— 519,15	52,23
$SnCl_4$ (s)	— 544,65	— 473,59	258,32
N_2 (g)	0,0	0,0	191,44

Substanţă	H_f^0 kJ · mol^{-1}	G_f^0 kJ · mol^{-1}	S° J · grad · mol^{-1}
NH_3 (*g*)	− 45,95	− 16,30	192,28
NO (*g*)	90,29	86,52	210,48
NO_2 (*g*)	33,86	51,83	239,72
N_2O (*g*)	81,51	103,66	219,87
N_2O_4 (*g*)	9,61	98,23	303,87
NH_4Cl (*g*)	− 315,17	203,56	94,47
HNO_3 (*l*)	− 173,05	− 79,84	155,5
O_2 (*g*)	0,0	0,0	204,8
O_3 (*g*)	142,12	163,44	237,42
H_2O (*g*)	− 241,60	− 228,23	188,52
H_2O (*l*)	− 285,49	− 237,00	69,81
S (*s*, rombic)	0,0	0,0s	31,77
S (*g*)	277,55	237,00	167,62
H_2S (*g*)	− 20,06	− 33,02	205,65
SO_2 (*g*)	− 297	− 300	249
SO_3 (*g*)	− 395,2	− 370,4	256
H_2SO_4 (*l*)	− 810,5	—	—
F_2 (*g*)	0,0	0,0	230
HF (*g*)	− 269	− 271	174
Cl_2 (*g*)	0,0s	0,0	222,9
HCl (*g*)	− 92,31	− 95,27	186,7
Br_2 (*l*)	0,0	0,0	152,15
Br_2 (*g*)	30,5	3,34	244,95
HBr (*g*)	− 36,2	− 53,2	198,5
I_2 (*s*)	0,0	0,0	116,6
I_2 (*g*)	62,28	19,23	260,4
HI (*g*)	− 25,9	1,3	206,3
Hg (*l*)	0,0	0,0	77
Hg_2Cl_2 (*s*)	− 265	− 211	196
HgO (*s*, roşu)	− 90,7	− 58,5	72
Cu (*s*)	0,0	0,0	33,3
CuO	− 155	− 127	44
Cu_2O	− 167	− 147	101
$CuSO_4$	− 169,1	− 661,3	113,3
Ag	0,0	0,0	42,7
AgCls	− 127,0	− 109,7	96,1
$AgNO_3$	− 122,9	− 32,3	140,86
Fe (*s*)	0,0	0,0	27,17
Fe (*g*)	417,16	371,6	180,15
FeO (*s*)	− 266,26	− 244,11	53,92
Fe_2O_3 (*s*)	− 821,4	− 740,27	89,87
Zn (*s*)	0,0	0,0	41,6
$ZnCl_2$ (*s*)	− 415	− 369	108
ZnO (*s*)	− 348	− 318	44
CH_4 (*g*)	− 74,82	− 50,58	186
C_2H_2 (*g*)	226,55	209	200,6
C_2H_4 (*g*)	52,25	68,13	219,5
C_2H_6 (*g*)	− 84,44	33,02	229,5
$CH_3CH_2CH_3$ (*g*)	− 103,66	23,41	269,61
C_3H_6 (*g*)	+ 20,4	62,66	266,68
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ (*g*)	− 126,03	17,14	309,74
C_7H_{16} (*g*)	− 187,68	+ 7,94	427,61
C_6H_{12} (*d*, ciclohexan)	− 122,89	31,77	298,03
cis $CH_3CH = CH - CH_3$ (*g*)	− 7,11	65,63	300,54
trans $CH_3CH = CH - CH_3$ (*g*)	− 11,29	62,91	296,36
cis ClCH = CHCl (*g*)	1,88	24,24	289,25
trans ClCH = CHCl (*g*)	4,18	26,54	289,67
C_5H_{12} (*g*)	− 146,3	− 8,19	348,1

Substanță	H^0_f kJ · mol⁻¹	G^0_f J · mol⁻¹	S^0 J · grad · mol⁻¹
C_5H_{12} (*l*)	− 172,9	− 9,23	262,46
C_6H_{14} (*g*)	167	0,21	386,44
C_6H_6 (*g*)	82,76	129,58	268,77
C_6H_6 (*l*)	48,9	124,15	173,05
$C_6H_5CH_3$ (*g*)	49,55	122,05	320,19
$C_6H_5CH_3$ (*l*)	12,12	113,7	220,7s
$CHCl_3$ (*g*)	− 131,67	− 71,48	202,53
$CHCl_3$ (*l*)	− 101,15	− 68,55	295,53
CH_3OH (*g*)	− 201,06	− 162,18	237,51
CH_3OH (*l*)	− 238,26	− 165,95	126,65
CH_3CH_2OH (*l*)	− 276,72	− 173,88	160,5
$C_6H_{12}O_6$ (*s*, glucoză)	− 1273,23	− 909,57	211,93
CH_2O (*g*)	− 115,79	− 109,93	218,61
CH_3CHO (*g*)	− 166,36	− 133,34	264,18
CH_3COCH_3 (*l*)	− 247,87	− 155,08	200,22
$HCOOH$ (*g*)	− 378,3	− 350,7	248,5
CH_3COOH (*g*)	− 434,3	− 376,2	282,15
CH_3COOH (*l*)	− 483,63	− 389,16	1596,76
$(COOH)_2$ (*s*)	− 829,3	− 700,57	119,96
CH_3COOCH_3 (*l*)	− 441	—	—
CH_3NH_2 (*g*)	− 23	32,18	242,44
$C_6H_5NH_2$ (*l*)	+ 20,93	148,81	191,03
CCl_4 (*g*)	− 100,32	58,10	309,74
CCl_4 (*l*)	− 132,72	62,7	216,11

ANEXA 4

Potențialul standard al cîtorva sisteme redox

Electrod	Reacția	Potențial ε^0 (V)
Li^+, Li	$Li^+ + 1\,e^- \rightleftarrows Li$	−3,01
K^+, K	$K^+ + 1\,e^- \rightleftarrows K$	−2,92
Ba^{2+}, Ba	$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Ba$	−2,9
Ca^{2+}, Ca	$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Ca$	−2,87
Na^+, Na	$Na^+ + 1\,e^- \rightleftarrows Na$	−2,71
Mg^{2+}, Mg	$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Mg$	−2,38
Al^{3+}, Al	$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Al$	−1,66
Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Zn$	−0,76
Cr^{3+}, Cr	$Cr^{3+}, + 3\,e^- \rightleftarrows Cr$	−0,74
Te^{2+}, Te	$Te^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Te$	−0,44
Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cd$	−0,402
$PbSO_4$, Pb, SO_4^{2-}	$PbSO_4 + 2\,e^- \rightleftarrows Pb + SO_4^{2-}$	−0,35
Co^{2+}, Co	$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Co$	−0,28
Ni^{2+}, Ni	$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Ni$	−0,25
AgI, Ag	$AgI + e^- \rightleftarrows Ag + I^-$	−0,15
Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Sn$	−0,14
Pb^{2+}, Pb	$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Pb$	−0,126
2 H^+, H_2	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2$	0,00
AgBr, Ag	$AgBr + e^- \rightleftarrows Ag + Br^-$	0,095
Sb^{3+}, Sb	$Sb^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Sb$	0,1
Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\,e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15
$S_4O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^+ \rightleftarrows 2\,S_2O_3^{2-}$	0,16

Electrod	Reacția	Potențial ε°(V)
$AgCl$, Ag	$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$	0,222
Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cu$	0,34
$Ag(NH_3)_2$, Ag	$Ag[(NH_3)_2]^+ + 1\,e^- \rightleftarrows Ag + 2\,NH_3$	0,37
O_2, OH^-	$H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,HO^-$	0,4
I_2, I^-	$I_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,I^-$	0,53
PbO_2, Pb	$PbO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows Pb + 2\,H_2O$	0,67
O_2, H_2O_2	$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2O_2$	0,68
Fe^{3+}, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + 1\,e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,77
Ag^+, Ag	$Ag^+ + 1\,e^- \rightleftarrows Ag$	0,8
Hg^{2+}, Hg	$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Hg$	0,86
Br_2, Br^-	$Br_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Br^-$	1,07
O_2, H_2O	$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows H_2O$	1,23
MnO_2, Mn^{2+}	$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\,H_2O$	1,28
$Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	1,36
Cl_2, Cl^-	$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Cl^-$	1,36
Au^{3+}, Au	$Au^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows Au$	1,42
BrO_3^-, Br^-	$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows Br^- + 3\,H_2O$	1,44
PbO_2, Pb^{2+}	$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\,H_2O$	1,46
ClO_3^-, Cl^-	$ClO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftarrows Cl^- + 3\,H_2O$	1,46
MnO_4^-, Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$	1,5
PbO_2, H_2SO_4, $PbSO_4$	$PbO_2 + 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,H_2O$	1,685
H_2O_2, H_2O	$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$	1,77
Co^{3+}, Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$	1,82
F_2, F^-	$F_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,F^-$	2,87

ANEXA 5

Constante de ionizare ale acizilor și bazelor

Acidul sau baza	Echilibrul	Constanta de ionizare la 25°C
Acetic	$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
Benzoic	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Carbonic	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogen-carbonat (carbonat acid)	$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Ionul hidrogeno-sulfat (sulfat acid)	$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
Formic	$HCOOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Cianhidric	$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Fluorhidric	$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Apă oxigenată	$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^-$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Sulfhidric	$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogen-sulfură (sulfură acidă)	$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Oxalic	$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ionul mono-hidrogeno-oxalat	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Fenol	$C_6H_5OH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-0}$
Fosforic	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Ionul dihidrogeno-fosfat (fosfat diacid)	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$

Acidul sau baza	Echilibrul	Constanta de ionizare la 25°C
Ionul mono-hidrogen fosfat (fosfat monoacid)	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{-3}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Hidroxidul de aluminiu	$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + AlO_3^- + H_2O$	$4 \cdot 10^{-12}$
Hidroxidul de argint	$AgOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + AgO^-$	$2 \cdot 10^{-18}$
Hidroxidul de amoniu	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Hidroxid de metil amoniu	$CH_3NH_3OH \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de fenil amoniu	$C_6H_5NH_3OH \rightleftarrows C_6H_5NH_2^+ + OH^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$

ANEXA 6

Produsele de solubilitate ale unor substanțe în moli/l la temperatura de 25°C

Fluoruri		*Carbonați*		*Sulfuri*	
BaF_2	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$				
MgF_2	$8 \cdot 10^{-5}$	$NiCO_3$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	MnS	$7 \cdot 10^{-18}$
PbF_2	$4 \cdot 10^{-3}$	$CaCO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
SrF_2	$7{,}9 \cdot 10^{-10}$	$BaCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$
CaF_2	$3{,}9 \cdot 10^{-11}$	$SrCO_2$	$7 \cdot 10^{-10}$	CoS	$5 \cdot 10^{-22}$
		$CuCO_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$2{,}5 \cdot 10^{-22}$
		$ZnCO_3$	$2 \cdot 10^{-10}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
		$MnCO_3$	$8{,}8 \cdot 10^{-11}$	CdS	$1 \cdot 10^{-28}$
Cloruri		$FeCO_3$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$	PbS	$4{,}2 \cdot 10^{-28}$
$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
AgCl	$1 \cdot 10^{-10}$	$CdCO_3$	$5{,}2 \cdot 10^{-12}$	Ag_2S	$5{,}5 \cdot 10^{-51}$
Hg_2Cl_2	$1{,}1 \cdot 10^{-13}$	$PbCO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-15}$	HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-54}$
		$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$	Bi_2S_2	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
		Hg_2CO_3	$9{,}0 \cdot 10^{-15}$		
Bromuri		*Hidroxizi*		*Fosfați*	
$PbBr_2$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$				
AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$Ba(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	Ag_3PO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$
Hg_2Br_2	$1{,}3 \cdot 10^{-29}$	$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
		$Ca(OH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-32}$
		$Ag(OH)$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
		$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-12}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$
Ioduri		$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$		
		$Cd(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-14}$		
PbI_2	$8{,}3 \cdot 10^{-9}$	$Pb(OH)_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-15}$		
AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-15}$		
Hg_2I_2	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$	$Co(OH)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$	*Cromați*	
		$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-18}$	$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
		$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$	Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
Sulfați		$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-16}$	$BaCrO_4$	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$
		$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$	Ag_2CrO_4	$1{,}9 \cdot 10^{-12}$
$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-27}$	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$
Ag_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$Cr(OH)_2$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$		
$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$		
$PbSO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$Fe(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-38}$		
$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$Co(OH)_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-43}$		

Masele atomice relative și masele atomice rotunjite

Nr. crt.	Denumirea elementului	Simbol chimic	Numărul atomic Z	Masa atomică relativă	Masa atomică rotunjită
1	2	3	4	5	6
1	Aluminiu	Al	13	26,9815	27
2	Antimoniu	Sb	51	121,75	122
3	Argint	Ag	47	107,870	108
4	Argon	Ar	18	39,948	40
5	Aur	Au	79	196,967	197
6	Azot	N	7	14,0067	14
7	Bariu	Ba	56	137,34	137
8	Bismut	Bi	88	208,980	209
9	Bor	B	5	10,811	11
10	Brom	Br	35	79,909	80
11	Cadmiu	Cd	48	112,400	112
12	Calciu	Ca	20	40,08	40
13	Carbon	C	6	12,01115	12
14	Cesiu	Cs	55	132,905	133
15	Clor	Cl	17	35,458	35,5
16	Cobalt	Co	27	58,9332	59
17	Crom	Cr	24	51,996	52
18	Cupru	Cu	29	63,54	64
19	Fier	Fe	26	55,847	56
20	Fluor	F	9	18,9984	19
21	Fosfor	P	15	30,9736	31
22	Germaniu	Ge	32	72,59	73
23	Heliu	He	2	4,00261	4
24	Hidrogen	H	1	1,00797	1
25	Iod	I	53	126,9044	127
26	Iridiu	Ir	77	192,2	192
27	Kripton	Kr	36	83,80	84
28	Litiu	Li	3	6,939	7
29	Magneziu	Mg	12	24,312	24
30	Mangan	Mn	25	54,9381	55
31	Mercur	Hg	80	200,59	201
32	Molibden	Mo	42	95,95	96
33	Neon	Ne	10	20,183	20
34	Nichel	Ni	28	58,71	59
35	Oxigen	O	8	15,9994	16
36	Platină	Pt	78	195,09	195
37	Plumb	Pb	82	207,19	207
38	Poloniu	Po	84	210	210
39	Potasiu	K	19	39,102	39
40	Radiu	Ra	88	226,05	226
41	Rubidiu	Rb	37	85,47	85
42	Seleniu	Se	34	78,96	79
43	Siliciu	Si	14	28,086	28
44	Sodiu	Na	11	22,9898	23
45	Staniu	Sn	50	118,69	119
46	Stronțiu	Sr	38	87,62	88
47	Sulf	S	16	32,064	32
48	Telur	Te	52	127,60	128
49	Titan	Ti	22	47,90	48
50	Thoriu	Th	90	232,038	232
51	Uraniu	U	92	238,03	238
52	Wolfram	W	74	183,85	184
53	Xenon	Xe	54	131,30	131
54	Zinc	Zn	30	65,37	65

Repartiția electronilor în orbitalii atomilor

Strat		K	L		M			N			O	
n		1	2		3			4			5	
Orbital		s	s	p	s	p	d	s	p	d	s	p
1	H	1										
2	He	2										
3	Li	2	1									
4	Be	2	2									
5	B	2	2	1								
6	C	2	2	2								
7	N	2	2	3								
8	O	2	2	4								
9	F	2	2	5								
10	Ne	2	2	6								
11	Na	2	2	6	1							
12	Mg	2	2	6	2							
13	Al	2	2	6	2	1						
14	Si	2	2	6	2	2						
15	P	2	2	6	2	3						
16	S	2	2	6	2	4						
17	Cl	2	2	6	2	5						
18	Ar	2	2	6	2	6						
19	K	2	2	6	2	6		1				
20	Ca	2	2	6	2	6		2				
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2				
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2				
23	V	2	2	6	2	6	3	2				
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1				
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2				
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2				
27	Co	2	2	6	2	6	7	2				
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4

Strat		K	L	M	N				O				P			Q
n		1	2	3	4				5				6			7
Orbital					s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s
53	I	2	8	18	2	6	10		2	5						
54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6						
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6			1			
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6			2			
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1		2			
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6			2			
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6			2			
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6			2			
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6			2			
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6			2			
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6			2			
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1		2			
65	Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6			2			
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6			2			
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6			2			
68	Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6			2			
69	Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6			2			
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6			2			
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1		2			
72	Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
98	Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
102	No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	—	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2

Constante fizice

Denumire	Simbol	Valoare
Constanta gazelor ideale	R	0,08205 l · atm · grd^{-1} · mol^{-1}
		8,31431 J · grd^{-1} · mol^{-1}
		1,98717 cal · grd^{-1} · mol^{-1}
Constanta lui Boltzmann	k	1,38 · 10^{-16} erg · grd K^{-1}
		1,38 · 10^{-23} J · grd K^{-1}
Constanta lui Planck	h	6,626 · 10^{-27} erg · s
Constanta lui Rydberg	R	1,097371 · 10^{5} cm^{-1}
		3,28 · 10^{15} s^{-1}
Numărul lui Avogadro	N_A	6,025 · 10^{23} mol^{-1}
Numărul lui Loschmidt	n_L	2,68 · 10^{19} cm^{-3}
Numărul lui Faraday	F	96487 C
		9,6487 · 10^{4} C
Magnetonul lui Bohr-Procopiu	μ_B	9,2741 · 10^{-21} erg u.e.m^{-1}
Magnetonul nuclear	μ_n	5,051 · 10^{-21} erg u.e.m^{-1}
Masa electronului	m_e	9,108 · 10^{-28} g
Masa protonului	m_p	1,6723 · 10^{-24} g
Masa neutronului	m_n	1,6747 · 10^{-24} g
Sarcina electrică elementară	e^-	1,6 · 10^{-19} C
		4,801 · 10^{-10} u.e.s
Volumul molar al gazelor ideale la 0°C și 1 atm	V_0	22,4207 · 10^{3} cm^{3} · mol^{-1}
Accelerația gravitației standard	g_0	980,665 cm · s^{-2}
Accelerația gravitației latitudine 45°	g_{45}	980,616 cm · s^{-2}
Viteza luminii în vid	c	2,99776 · 10^{10} cm/s

Plan editură; Nr. 7226. Coli de tipar; 14.
Bun de tipar; februarie 1983.



Tiparul executat sub comanda
nr. 1505 la
Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918"
Str. Grigore Alexandrescu 89—97,
București,
Republica Socialistă România

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Nivelul energetic: Perioadă	Nivelul energetic: Strat	Grupe principale: Iª	Grupe principale: IIª	IIIᵇ	IVᵇ	Vᵇ	VIᵇ	VIIᵇ	VIIIᵇ	VIIIᵇ	VIIIᵇ	Iᵇ	IIᵇ	Grupe principale: IIIª	IVª	Vª	VIª	VIIª	VIIIª
1	K							1 H	2 He										
2	L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	P	55 Cs	56 Ba	57 La, 58-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	Q	87 Fr	88 Ra	89 Ac, 90-103	104 Ku	105 Hn													

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw